

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE
PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 25 FÉVRIER 1914

(Section de Physique, Chimie et Toxicologie).

Méthodes générales d'hydrogénation
EN CHIMIE ORGANIQUE

PAR

M. Émile ANDRÉ,

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1914



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551423_0012

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE
PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 25 FÉVRIER 1914

(Section de Physique, Chimie et Toxicologie).

Méthodes générales d'hydrogénation
EN CHIMIE ORGANIQUE



PAR

M. Émile ANDRÉ,

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1914

JUGES DU CONCOURS

MM. H. GAUTIER, *Président* ;
VILLIERS ;
BÉHAL ;
MOUREU ;
LEBEAU ;
ASTRE ;
FAVREL.

JUGES SUPPLÉANTS

MM. DELÉPINE ;
GUERBET ;
VALEUR ;
BOUGAULT.

SECRÉTAIRE

M. MUSSON.

CANDIDATS

MM. ANDRÉ ;
DAMIENS ;
DOURIS ;
FAUCON ;
LEROUX ;
SOMMELET.

INTRODUCTION.

Hydrogéner une molécule organique, c'est fixer sur elle un ou plusieurs atomes d'hydrogène soit en remplacement d'autres atomes, soit par simple addition. Définir d'une manière exacte et précise ce qu'est une réaction d'hydrogénation n'est pas aussi aisé qu'on pourrait le croire à première vue. Au terme strict de la définition que nous venons de donner, les réactions d'hydrogénation sont limitées à celles qui augmentent d'une unité au moins le nombre des atomes d'hydrogène qui font partie intégrante d'une molécule, avec cette restriction que le nombre des autres atomes tels que C, O, halogènes, N etc. ⁽¹⁾ doit, en général, rester inchangé ou diminuer ⁽²⁾.

Nous réserverons le nom de réduction à l'élimination simple de un ou plusieurs atomes électronégatifs, O, Cl, Br, I, S, etc., existant dans une molécule.

En chimie organique, les réductions pratiquées au moyen de l'hydrogène s'accompagnent, le plus souvent, de la fixation du réactif réducteur, de telle sorte que la limite entre les réactions de réduction et les réactions d'hydrogénation est parfois difficile à établir.

La plupart des ouvrages français et étrangers qui traitent des méthodes de la chimie organique, englobent sous le nom général de réduction l'une et l'autre caté-

(1) La fixation de NH_3 , H_2O , CH_3I , etc. sur une molécule augmente le nombre des atomes d'hydrogène qu'elle contient.

(2) Certaines hydrogénations fournissent cependant des molécules plus condensées qu'on celles dont on est parti: (pinacones hydrazoïques, etc.).

gorie de réactions. Cette manière de voir peut offrir certains avantages, elle présente aussi l'inconvénient de placer dans un même groupe des réactions parfois fort différentes, telles que la réduction par voie sèche au moyen du zinc en poudre et la fixation d'une molécule d'hydrogène sur un carbure éthylénique, par exemple.

Par contre, d'autres auteurs limitent les réactions d'hydrogénation à celles qui comportent une simple addition d'hydrogène à un composé organique. Nous pensons qu'il est préférable de donner au mot hydrogénation son sens le plus large en adoptant la définition que nous avons donnée plus haut ⁽¹⁾.

Nous considérons comme méthodes générales celles qui satisfont au moins à l'une des trois conditions du nombre, de l'importance ou de la variété dans leurs applications.

Dans un premier groupe, nous étudierons les méthodes dans lesquelles l'hydrogène est produit par une réaction chimique en présence du composé à hydrogéner. Ce sont les méthodes d'hydrogénation par l'hydrogène naissant.

Dans un deuxième groupe, nous étudierons les méthodes dont l'ensemble est le plus souvent désigné sous le nom d'électroréduction. L'hydrogène produit par électrolyse de l'eau réagit encore au moment même où il prend naissance.

Un troisième et dernier groupe comprendra les mé-

(1) Il sera facile de mettre fin à la confusion qui existe actuellement entre les mots de réduction et d'hydrogénation. On pourrait par exemple adopter la nomenclature suivante :

Réduction : élimination simple d'un ou plusieurs atomes électronégatifs (passage du bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$ à l'éthylène C^2H^4 , de l'alcool C^2H^6O à l'éthane C^2H^6 , etc.).

Hydrogénation : élimination d'un ou plusieurs atomes électronégatifs avec fixation simultanée d'hydrogène (passage du nitrobenzène $C^6H^5NO^2$ à l'aniline $C^6H^5NH^2$, du bromure d'éthylène $C^2H^4Br^2$ à l'éthane C^2H^6 , etc.).

Hydruration : fixation simple d'hydrogène (passage de l'éthylène C^2H^4 à l'éthane C^2H^6 , du benzène C^6H^6 au cyclohexane C^6H^{12} , etc.).

thodes dans lesquelles on utilise l'hydrogène gazeux (hydrogène moléculaire). Sous cette forme, l'hydrogène est un réactif d'activité très faible. Il est nécessaire, pour le faire entrer en réaction, de le mettre en contact avec certains agents activants (métaux divisés) qui jouent le rôle de catalyseurs.

On peut également réveiller les affinités chimiques de l'hydrogène gazeux en le soumettant à l'action de certains agents physiques : chaleur, lumière solaire, rayons ultraviolets, étincelle et effluve électriques, mais on ne peut guère considérer les quelques réactions que l'on a pu produire par ces divers procédés comme constituant une méthode générale.

Pour être complet, il conviendrait d'étudier les fermentations réductrices dans un quatrième groupe; l'une d'elles, la fermentation mannitique du saccharose (GAYON et DUBOURG), constitue un véritable procédé d'hydrogénation; mais elle est la seule de ce genre.

Des quantités énormes de cellulose, provenant des feuilles mortes, sont annuellement détruites par fermentation forménique avec production de méthane, aucune des méthodes chimiques actuellement connues n'est capable d'hydrogéner une molécule aussi condensée que la cellulose jusqu'au terme ultime de l'hydrogénation qui est le méthane. Malheureusement la fermentation forménique est encore très mal connue.

On n'a pas encore découvert de bactérie qui possède des propriétés réductrices étendues, comparables aux propriétés oxydantes de la bactérie du sorbose par exemple. On ne connaît pas non plus de diastase capable d'activer l'hydrogène pris à l'état moléculaire.

Comme il n'existe pas en somme de méthode générale d'hydrogénation biochimique, nous limiterons notre étude aux trois groupes que nous avons indiqués.

PREMIÈRE PARTIE.

Méthodes d'hydrogénation par l'hydrogène naissant.

CHAPITRE PREMIER.

Hydrogène naissant. — Réactions chimiques productrices d'hydrogène; leur classification au point de vue des applications à la chimie organique.

Hydrogène naissant.

L'hypothèse d'après laquelle on attribue une plus grande activité aux corps pris à l'instant même de leur formation semble assez ancienne et paraît remonter à une époque antérieure aux travaux des premiers chimistes modernes. La locution « status nascens » conservée par les chimistes allemands pour désigner ce que nous appelons l'état naissant, pourrait bien avoir été transmise par les manuscrits latins des alchimistes du moyen âge. Les recherches bibliographiques que nous avons entreprises pour rechercher l'origine de cette locution et de l'idée qu'elle traduit sont restées infructueuses.

HOFFMANN [1], en 1845, indique qu'il a transformé la nitrobenzine en aniline par le zinc et l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire par l'hydrogène pris « in statu nascendi ».

BERTHELOT [2], en 1858, obtient du méthane en faisant réagir en tube scellé, à haute température, la vapeur d'eau par le sulfure de carbone en présence de cuivre métallique ; il considère cette réaction comme produite par l'hydrogène naissant, tandis qu'il ne semble pas attribuer les qualités de l'état naissant à l'hydrogène produit par l'hydrogène sulfuré dans des conditions identiques. Faut-il admettre qu'à cette époque on considérerait seulement comme hydrogène naissant le gaz provenant de la décomposition de l'eau ?

Plus tard, à partir de 1865 [3], BERTHELOT est revenu sur la question de l'état naissant et à plusieurs reprises il s'est élevé contre l'emploi que l'on faisait alors de plusieurs termes vagues qu'il considérerait comme inutiles. Dans son traité de mécanique chimique [4], il établit que tous les effets que l'on expliquait autrefois par les mots : affinités prédisposantes, réactions par entraînement, mouvement communiqué, réactions corrélatives, état naissant, trouvent leur explication dans la thermochimie !

Toutes ces expressions sont aujourd'hui disparues du langage chimique, une seule a survécu, celle de corps à l'état naissant ; son emploi s'est même répandu à tel point qu'on en a souvent abusé.

SAINT-CLAIRE DEVILLE [5] considère également l'état naissant comme conception « inutile et nuisible à la science ».

On peut cependant invoquer quelques faits précis à l'appui de l'hypothèse de l'état naissant ; ils ont été établis par VILLIERS [6]. Ce savant a montré que certains sulfures, celui de zinc en particulier, obtenus par voie humide dans des conditions bien déterminées, possèdent, pendant les premières heures qui suivent leur préparation, des aptitudes réactionnelles et des propriétés de solubilité particulières. VILLIERS a désigné par le nom d'état protomorphique l'état instable par lequel passent ces sulfures avant d'acquiescer leurs propriétés définitives.

Pour ce qui concerne l'hydrogène, le mot hydrogène naissant, dont l'usage s'est maintenu, ne sert en somme qu'à expri-

mer sous une forme succincte un fait expérimental : c'est qu'un grand nombre d'hydrogénations irréalisables par l'hydrogène employé seul sont facilement effectuées par l'emploi d'un système chimique capable de donner naissance à ce corps.

Certains chimistes ont expliqué cette particularité en supposant que l'hydrogène agit, dans ces conditions, à l'état d'atomes libres ; d'autres pensent avec BERTHELOT que l'énergie mise en liberté par la réaction productrice d'hydrogène, toujours exothermique, est la cause déterminante des réactions de réduction et d'hydrogénation qui se produisent.

Nous verrons à la fin de la première partie de ce travail que la thermochimie peut dans quelques cas rendre compte des faits, mais qu'elle ne peut cependant les expliquer tous.

Systèmes chimiques producteurs d'hydrogène

Les systèmes chimiques producteurs d'hydrogène sont fort nombreux. Parmi ceux qui présentent pour nous un intérêt, nous distinguerons deux groupes principaux :

Dans le premier, nous placerons ceux qui reviennent à la décomposition de l'eau en ses éléments. Ce groupe est de beaucoup le plus important.

Dans le deuxième, nous réunirons tous ceux qui produisent de l'hydrogène aux dépens d'un composé autre que l'eau.

Dans la décomposition de l'eau par une réaction chimique, l'oxygène se porte sur un corps oxydable, l'hydrogène se dégage ou se porte sur un composé susceptible d'être réduit ou hydrogéné. Une réaction d'hydrogénation, pratiquée au moyen d'un système chimique qui décompose l'eau, met donc en présence un ensemble assez complexe de corps :

1° l'eau ;

2° le corps oxydable susceptible de provoquer la décomposition de l'eau avec ou sans réactif auxiliaire (acides, alcalis, etc.) ;

3° le ou les produits provenant de l'oxydation du corps précédent ;

4° le produit à hydrogéner ;

5° le ou les produits provenant de l'hydrogénation.

Deux réactions principales, l'une d'oxydation, l'autre d'hydrogénation, se trouvent donc associées, la première mettant en liberté une quantité d'énergie apte à favoriser la production de la seconde. La nécessité de lier ainsi l'une à l'autre ces deux réactions, pourra présenter des inconvénients.

On doit prévoir que des actions secondaires pourront avoir lieu entre les produits de chacune d'elles, actions qui seront plus souvent nuisibles qu'utiles.

Pour les éviter, il faudra, suivant les cas, faire varier la réaction d'oxydation et la choisir telle que, tout en satisfaisant aux conditions nécessaires, fixation de l'oxygène de l'eau, mise en liberté d'hydrogène naissant, elle apporte le moins de trouble possible dans la réaction d'hydrogénation que l'on se propose de produire.

Ces considérations nous laissent déjà prévoir qu'il existe un grand nombre de procédés qui mettent en œuvre l'hydrogène naissant obtenu par décomposition chimique de l'eau. Nous les subdiviserons en trois sous-groupes :

A. Décomposition chimique de l'eau en milieu acide.

B. Décomposition chimique de l'eau en milieu alcalin.

C. Décomposition chimique de l'eau en milieu neutre.

Le groupe des méthodes d'hydrogénation qui utilisent l'hydrogène naissant obtenu par décomposition chimique d'un composé autre que l'eau est beaucoup moins nombreux. Il sera à son tour subdivisé en deux sous-groupes :

A. Hydrogène produit aux dépens d'un composé minéral (H_2S , HI , ...).

B. Hydrogène produit aux dépens d'un composé organique (alcools, formiate de baryte, etc.).

CHAPITRE II.

Hydrogénations par l'hydrogène naissant.

Premier groupe. — Hydrogène naissant produit par décomposition chimique de l'eau.

I. — DÉCOMPOSITION DE L'EAU EN MILIEU ACIDE.

Emploi des métaux usuels.

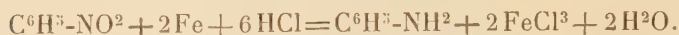
§ 1. *Emploi du fer.* — C'est l'action de l'eau acidulée sur le fer qui a amené la découverte de l'hydrogène ; il était naturel que cette réaction fut appliquée à l'hydrogénation des composés organiques. Fait singulier, ce n'est cependant pas à elle que se sont adressés d'abord les chimistes. En 1841, ZININ [7] prépara le premier l'aniline, par voie synthétique, en réduisant la nitrobenzine par l'hydrogène sulfuré (voir page 47). Ce n'est que beaucoup plus tard (1854) que BÉCHAMP [8] appliqua la décomposition de l'eau par le fer et l'acide acétique à la réduction de ce composé. Il vit dès le début toute l'importance de cette méthode. Voici ce qu'il dit dans son Mémoire :

« Au point de vue des applications dont l'aniline pourrait « être l'objet, il n'est peut-être pas inutile de faire observer « combien le procédé est peu dispendieux, »

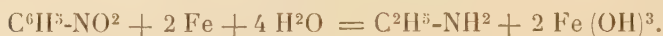
Les quantités énormes d'aniline que produit aujourd'hui l'industrie sont obtenues par le procédé de BÉCHAMP à peine

modifié. On a substitué à l'emploi de l'acide acétique celui de l'acide chlorhydrique beaucoup moins coûteux ; de plus, on a reconnu que la proportion d'acide employée peut être très faible.

L'équation qui rendrait compte de la transformation de la nitrobenzine en aniline serait la suivante :



En fait, il suffit d'employer seulement 1/40 de la quantité d'acide chlorhydrique indiquée dans cette équation pour que la transformation soit complète. Cet acide doit, d'ailleurs, être rapidement éliminé du champ de la réaction, il se combine avec les premières portions d'aniline qui prennent naissance, car cette base déplace de leurs sels les oxydes ferreux et ferriques. Le métal se retrouve finalement à l'état d'oxyde ferrique hydraté, et la réaction qui se produit peut être exprimée par l'équation :



L'acide ne sert en somme qu'à amorcer la réaction à son début. On a pu, avec assez de vraisemblance, lui attribuer le rôle d'un catalyseur.

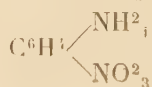
BÉCHAMP avait déjà vu que l'acide acétique qu'il employait ne semble pas intervenir dans la réaction :

« Je me suis assuré, dit-il, qu'en distillant un mélange de « nitrobenzine, de limaille de fer et d'acide acétique étendu il « se forme de l'aniline d'après l'équation suivante :



Cette même méthode est utilisée dans l'industrie pour la préparation de la naphthylamine α , application indiquée également par BÉCHAMP dans le même Mémoire.

En calculant exactement la quantité de fer à employer, on peut réduire et hydrogéner partiellement un composé qui possède plusieurs groupements -NO^2 . D'après les données de la fabrique d'aniline WULFING [9], la métanitriline



peut être obtenue par ce procédé ; l'emploi du fer en excès conduit naturellement à la métaphénylènediamine ; l'industrie prépare aussi de la même manière la toluylène diamine.

La méthode est générale et toujours d'un emploi préférable à toute autre lorsqu'on veut transformer un composé Ar-NO^2 en un composé Ar-NH^2 .

Au laboratoire, elle est très souvent recommandable ; jamais, lorsqu'on fait usage d'acide chlorhydrique, elle ne donne de réaction secondaire, conduisant à la formation de dérivés chlorés (voir emploi du zinc et de l'étain).

Dans le cas particulier des acétanilides nitrées [8] (ortho et para), il est nécessaire d'employer l'acide acétique ; cet acide est sans action sur la fonction anilide, l'acide chlorhydrique, au contraire, élimine le groupement acétyl.

§ 2. *Emploi du zinc.* — En 1845 HOFFMAN, [4] a utilisé le zinc et l'acide chlorhydrique pour réduire la nitrobenzine en aniline ; il a proposé à cette époque de caractériser la benzine, au point de vue analytique, en la transformant d'abord en nitrobenzine puis en aniline. RUNGE avait montré que cette base donnait avec l'hypochlorite de calcium une coloration violette, réaction qui devait plus tard conduire PERKIN à la découverte de la mauvéine.

L'emploi du zinc et de l'acide chlorhydrique, comme réactif, hydrogénant, n'est pas resté cantonné dans la chimie analytique ; il s'est considérablement répandu depuis cette époque.

Le zinc décompose l'eau beaucoup plus facilement que le fer, la réaction :



est exothermique et devrait se produire dès que les deux corps se trouvent en contact ; en pratique, elle ne se produit pas si le métal n'est pas dans un état de division convenable, car l'oxyde de zinc insoluble recouvre rapidement le métal d'une couche protectrice.

Le zinc est, après le fer, le métal usuel le moins coûteux, de telle sorte qu'il est possible de l'employer dans l'industrie. Son point de fusion relativement bas (425°), la facilité avec laquelle

il peut être distillé (Eb. 920°) permettent de l'obtenir très facilement dans l'état de division adapté à l'usage que l'on veut en faire. On peut l'obtenir sous forme de poudre, de copeaux ou de grenaille; à 150° il est très maléable et facile à laminier, à 205° il est au contraire très cassant et facile à pulvériser. Le commerce livre une variété pulvérulente de métal, résidu de la préparation industrielle, qui porte le nom de gris de zinc. Cette poudre de zinc impure est constituée par les poussières entraînées par les gaz CO et CO² qui s'échappent des appareils de condensation où l'on recueille le métal fondu; elle contient une certaine quantité de cadmium et de la poussière de coke; les métaux s'y trouvent partiellement à l'état d'oxyde; aussi la qualité du produit est elle assez variable.

Pour déterminer la valeur d'une poudre de zinc, on mesure la quantité d'hydrogène qu'elle dégage au contact des acides dilués.

Il est bon, avant d'employer les produits livrés par le commerce, d'en éliminer les oxydes par des lavages à l'eau faiblement acidulée que l'on renouvelle jusqu'à ce que l'hydrogène commence à se dégager.

L'état de division du métal n'est pas toujours le même et cette propriété physique semble avoir une influence assez grande sur le résultat des réactions d'hydrogénation. BAMGERGER [10] rapporte que deux échantillons de zinc en poudre, titrant sensiblement la même quantité de métal, lui ont fourni des résultats très différents en réagissant en présence d'eau sur la nitrobenzine. Dans un cas, il put obtenir avec un très bon rendement (57 $\%$), la phénylhydroxylamine; dans l'autre, il n'obtint que des traces de ce produit, accompagnées d'une quantité considérable d'aniline. De tels faits montrent que le gris de zinc constitue un réactif rarement identique à lui-même.

Le choix de l'acide employé pour provoquer la décomposition de l'eau par le zinc n'est pas sans importance.

L'acide sulfurique est employé dans quelques cas assez rares, le sulfate de zinc n'est pas un sel très soluble; en outre, dans le cas d'une réaction un peu vive, on peut toujours redouter que l'acide ne soit lui-même réduit et transformé en hydrogène sulfuré.

L'acide chlorhydrique est d'un emploi plus répandu ; le plus souvent, le chlorure de zinc qui se forme n'apporte aucun trouble dans la réaction d'hydrogénation. Quelquefois cependant une complication assez inattendue peut survenir. Certains dérivés nitrés de la série aromatique Ar-NO^2 , réduits par le zinc, et l'acide chlorhydrique, fournissent à côté de la base normale attendue, Ar-NH^2 , un dérivé chloré de cette base ; le chlore occupe, dans ce cas, la position para par rapport au groupement, $-\text{NH}^2$; en partant du méτανitrotoluène, par exemple, on obtient un mélange de métatoluidine et de métachlorotoluidine.



Cette réaction secondaire, mise en évidence par KOCK [11], en 1887, montre que le groupement $-\text{NO}^2$ peut, dans certains cas, en présence de chlorure de zinc, oxyder l'acide chlorhydrique. Peut-être ce rôle oxydant doit-il être attribué à l'hydroxylamine substituée Ar-NHOH qui prend naissance comme produit intermédiaire. BAMBERGER [12] a pu, en effet, obtenir la parachloraniline en traitant la phénylhydroxylamine par l'acide chlorhydrique concentré.

Lorsqu'il existe un groupement $-\text{COOH}$ fixé sur le noyau benzénique en même temps qu'un groupement $-\text{NO}^2$, on n'observe jamais de réaction secondaire de chloruration, les acides benzoïques nitrés donnent régulièrement les aminoacides correspondants.

L'acide acétique ne présente aucun des inconvénients que nous venons de signaler ; d'autre part, dans une liqueur contenant de l'acétate de zinc, en l'absence d'acide minéral, on peut très facilement éliminer ce métal par l'hydrogène sulfuré ; aussi, l'acide acétique est-il très employé dans la pratique des réductions par le zinc en liqueur acide.

Le nombre des applications de cette méthode est considérable ; l'industrie l'utilise fréquemment, mais c'est surtout dans les laboratoires qu'elle trouve son emploi.

Il convient de faire remarquer que très souvent, l'hydrogénation par le zinc et l'acide acétique ne conduit pas à des com-

posés aussi complètement hydrogénés que ceux que l'on obtient avec le zinc et l'acide chlorhydrique : STRAUSS a pu en employant le zinc et l'acide acétique ramener le tolane $C^6H^5 - C \equiv C - C^6H^5$ à l'état de stilbène $C^6H^5 - CH = CH - C^6H^5$, l'acide phénylpropiolique $C^6H^5 - C \equiv C - CO^2H$ à l'état d'acide cinnamique $C^6H^5 - CH = CH - CO^2H$ [13]. Par la même méthode, on obtient, à partir de certains dérivés nitrés, des hydroxylamines substituées ou des oxymes ; à partir des nitrosamines, des hydrazines ; à partir des osones, des sucres cétoniques.

On remarquera que dans toutes les réactions ci-dessus, les composés obtenus sont susceptibles de subir une hydrogénation plus profonde, dans des conditions faciles à réaliser.

Nous citerons, à titre d'exemple, deux applications intéressantes de cette importante méthode : la transformation de la glucosone $CH^2OH [CH(OH)]^3 - CO - CHO$ en fuctose $CH^2OH [CH(OH)]^3 - CO - CH^2OH$ et l'hydrogénation de la diéthyl-nitrosamine $(C^2H^5)^2 = N - NO$ en diéthylhydrazine disséminée $(C^2H^5)^2 = N - NH^2$; l'un et l'autre sont dues à FISCHER [14]-[15].

I. On chauffe au bain-marie pendant une heure, une partie de glucosone avec 50 parties d'eau et 10 parties de poudre de zinc, en ajoutant peu à peu 3 parties d'acide acétique. On précipite alors le zinc par l'hydrogène sulfuré et l'on évapore le filtrat dans le vide. Le résidu est repris par l'alcool, on filtre et l'on additionne d'éther après concentration ; le fructose se précipite sous forme sirupeuse.

II. On dissout 30 gr. de nitrosodiéthylamine dans 300 gr. d'eau, on ajoute 150 gr. de poudre de zinc, puis peu à peu 150 gr. d'acide acétique à 50 0/0. La température doit être maintenue, au début, entre 20 et 30° ; on peut, vers la fin de l'opération, la laisser s'élever jusqu'à 40-50°. On clarifie par addition d'acide chlorhydrique ; après filtration à chaud, on sursature avec de la lessive de soude et l'on distille. Le liquide distillé est neutralisé par l'acide chlorhydrique et évaporé à sec. Le résidu est mis à cristalliser dans l'alcool pour éliminer le chlorhydrate d'ammoniaque ; les bases organiques du mélange des chlorhydrates sont constituées par de la diéthylamine et de la diéthylhydrazine ; on les sépare en les transformant en urées au moyen de cyanate de potassium, le dérivé de la diéthylhydrazine est peu soluble.

Cette méthode de préparation des hydrazines bisubstituées

dissymétriques est générale : STØRMER et v. LEPEL [16] l'ont appliquée à la préparation des dérivés mixtes



CURTIS et FRANZEN [17] ont obtenu la dibenzylhydrazine à partir de la nitrosodibenzylamine.

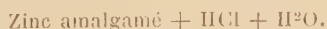
Nous venons de voir que le zinc réagissant sur l'eau en présence d'un acide constitue un réactif hydrogénant dont l'activité présente deux degrés différents, suivant la nature de l'acide employé (acide chlorhydrique ou acide acétique). Tout récemment CLEMMENSEN [18] a montré que l'on pouvait, en employant le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique, réaliser des hydrogénations que le zinc seul, employé dans les mêmes conditions, est incapable de produire.

Par la méthode qu'il préconise, CLEMMENSEN a pu transformer les cétones mixtes aryl-aliphatiques $\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{R}'$ en carbures saturés correspondants ; il a préparé l'éthylbenzène à partir de l'acétophénone. Les méthodes catalytiques avaient seules permis, jusqu'ici, de réaliser ces sortes d'hydrogénation.

Le même réactif a permis également d'hydrogéner l'aldéhyde benzoïque jusqu'au terme toluène et l'œnanthol jusqu'au terme heptane.

Le zinc amalgamé s'obtient facilement en laissant en contact pendant une heure du zinc grenailé ordinaire avec une solution aqueuse de chlorure mercurique à 5 %. On décante et l'on emploie, tel quel, le métal sensibilisé, sans le laver ni le sécher.

Cette méthode fait du zinc un métal qui peut, en présence d'eau et d'un acide, fournir trois réactifs hydrogénants. Ce sont par ordre d'énergie décroissante :



§ 3. *Emploi de l'étain.* — C'est en 1861 que ROUSSIN [19] a proposé l'emploi de l'étain et de l'acide chlorhydrique pour transformer la nitronaphtaline en naphtylamine. BÉCHAMP [8]

avait, en 1854, réalisé la même réaction en employant le fer et l'acide acétique.

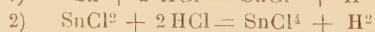
Dans la Note qu'il présenta à l'Académie des sciences, Roussin ne nous fait pas connaître les motifs qui l'ont poussé à substituer l'étain au fer dans cette préparation.

Ce procédé a pris, aujourd'hui, une certaine extension ; nous verrons en effet qu'il présente, dans quelques cas, certains avantages sur les autres méthodes.

On peut employer l'étain sous diverses formes ; comme il fond à basse température (232°), il est facile à diviser soit en grenaille, soit même en poudre fine (agitation du métal fondu dans une boîte sphérique en bois) ; comme il est très malléable, on peut le réduire en feuilles très minces.

On obtient l'étain sous une forme très divisée, en le remplaçant d'un de ses sels par un métal plus électropositif que lui, le zinc par exemple ; l'étain se précipite, dans ces conditions, sous la forme d'une poudre cristalline noire, offrant une très grande surface d'attaque.

L'acide employé est presque toujours l'acide chlorhydrique. Comme l'étain fournit deux sortes de sels, la réaction peut être considérée comme double :



L'étain et l'acide chlorhydrique constituent surtout un réactif de laboratoire ; les applications les plus importantes se rattachent à celle qu'en fit Roussin à l'origine.

C'est, en effet, pour réduire et hydrogéner les dérivés aromatiques nitrés Ar-NO^2 jusqu'au terme Ar-NH^2 , qu'on l'emploie le plus souvent.

Dans ce cas particulier, la méthode présente un avantage : le chlorure stannique qui se forme est susceptible de donner, avec les chlorhydrates d'amines, des sels doubles généralement peu solubles qui répondent à la formule générale $2 [\text{Ar-NH}^2, \text{HCl}] \text{SnCl}^4$; l'amine entre en combinaison au fur et à mesure de sa formation et se trouve protégée contre toute action secondaire.

Cette méthode convient très bien à la préparation de bases facilement altérables, telles que la paraphénétidine, par exemple, [20].

Si le dérivé nitré est peu soluble dans l'eau, on emploie l'alcool aqueux comme solvant et l'on ajoute, par fraction, l'étain granulé et l'acide chlorhydrique. Un inconvénient se trouve lié à l'avantage que présente cette méthode. La séparation de l'étain et de la base organique n'est pas toujours facile ; les procédés indiqués pour la réaliser sont nombreux, c'est dire qu'il n'en existe pas de parfait.

En liqueur assez fortement acide, l'hydrogène sulfuré ne précipite que très incomplètement l'étain ; d'autre part, le sulfure d'étain, précipité à froid, est difficile à séparer par filtration. On a remarqué, en outre, que l'hydrogène sulfuré peut réagir quelquefois sur la base organique combinée au chlorure d'étain ; O. et G. FISCHER [21] ont observé la formation du sulfure de paraaminobenzyle $\left(\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \right)_2 \text{S}$ à partir de l'alcool paraaminobenzyle $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$.

On a obtenu de meilleurs résultats en traitant le sel double par un excès de soude, qui met la base en liberté et dissout l'oxyde d'étain ; on entraîne alors à la vapeur d'eau ou on épuise à l'éther. De même, le sulfhydrate d'ammoniaque, employé en excès, dissout l'étain à l'état de sulfosel et libère la base organique qu'on extrait à l'éther.

Au lieu d'employer l'étain métallique, comme agent d'hydrogénation, on peut faire usage du chlorure stanneux $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$; une solution de ce sel, dans laquelle on fait arriver un courant de gaz chlorhydrique, constitue un système réducteur tout à fait convenable pour pratiquer des hydrogénations à froid, notamment lorsqu'une élévation de température provoque la résinification du produit à obtenir.

Le protochlorure d'étain, en solution chlorhydrique, convient très bien à la réduction partielle des composés polynitrés ; ce sel est facile à obtenir pur et l'on peut en employer la quantité exactement nécessaire pour arrêter la réduction au terme précis où l'on veut la conduire. On dissout la substance à hydrogéner dans l'alcool, on sature la solution de gaz chlorhydrique et l'on y ajoute peu à peu la quantité exactement calculée de protochlorure d'étain ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O} = 226$) ; on refroidit énergiquement pour éviter toute élévation de température.

Le métadinitrobenzène fournit ainsi la métanitraniline [22].
La réaction :



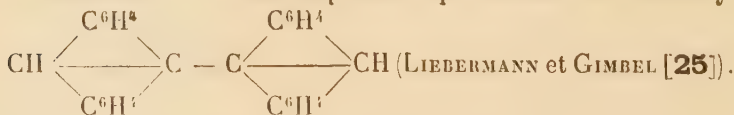
est tellement régulière, que LIMPRICHT [23] a proposé de l'appliquer au dosage des groupements -NO^2 existant dans une molécule organique. On fait réagir le corps à étudier sur un excès d'une solution chlorhydrique de protochlorure d'étain ; pour éviter l'action de l'oxygène de l'air sur le réactif, on opère en tube scellé, au bain-marie. L'excès de sel stanneux est titré ensuite au moyen d'une solution de sublimé.

La méthode à l'étain, ou au chlorure stanneux, présente cependant un inconvénient, le même que nous avons déjà signalé au sujet du procédé de réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique ; souvent il se forme, comme produit accessoire, des bases chlorées généralement en position para par rapport au groupement -NH^2 .

D'après PINOW [24], on peut éviter la formation de ces composés par addition de graphite.

Employé avec l'acide acétique, l'étain permet souvent d'obtenir des réductions accompagnées de condensations entre deux restes de molécules réduites, c'est-à-dire qu'il constitue un réactif hydrogénant dont l'action est faible et limitée. Nous avons déjà rencontré cette particularité à un degré moins marqué, il est vrai, pour le système réducteur, zinc et acide acétique.

Comme exemple d'une réaction de ce genre, nous indiquerons la réduction de l'anthraquinone qui donne du dianthryl



§ 4. — *Emploi de l'amalgame de sodium en milieu acide.*—

Le sodium a d'abord été isolé à l'état d'amalgame par DAVY, mais il est resté pendant longtemps un produit trop rare pour qu'on puisse songer à l'employer comme agent producteur d'hydrogène au contact de l'eau.

Nous donnerons plus loin la préparation de l'amalgame de sodium à partir du métal lui-même ; cet alliage a été l'objet

d'un travail fort intéressant, dû à BERTHELOT, [26] et sur lequel nous aurons l'occasion de revenir.

Le cas le plus intéressant d'hydrogénation par l'amalgame de sodium, en liqueur acide, se rapporte à l'étude des sucres. On sait que les acides polyols répondant à la formule générale $\text{CH}^2\text{OH}-(\text{CH OH})^n-\text{COOH}$, (acides araboniques gluconiques, etc.) peuvent, lorsqu'ils sont combinés à une base tertiaire, (quinoléine ou pyridine), subir, sous l'influence de la chaleur, une transformation qui modifie au point de vue stéréochimique le carbone alcoolique voisin de la fonction acide. En partant d'un acide déterminé, on obtient un mélange de stéréoisomères dont la séparation est laborieuse, mais toujours possible. Ces acides, pris à l'état libre, se transforment facilement en lactones quand on les chauffe aux environs de 100° . L'hydrogénation de ces lactones, par l'amalgame de sodium en milieu acide, permet d'obtenir les sucres aldéhydiques qui leur correspondent. Par cet ensemble d'opérations, on peut transformer diverses molécules sucrées les unes dans les autres ; à partir du glucose, par exemple, obtenir du mannose ou réciproquement.

Ce procédé d'isomérisation dû à E. FISCHER [27] présente un intérêt théorique considérable : voici comment on opère l'hydrogénation qui termine la série des réactions :

On dissout une partie de lactone de l'acide mannonique, par exemple, dans dix parties d'eau, on acidule par l'acide sulfurique et on plonge la solution dans un mélange réfrigérant. On ajoute alors par petites fractions et en agitant, de l'amalgame de sodium à 2,5 %. On doit maintenir continuellement la réaction acide par des additions ménagées d'acide sulfurique dilué à 20 %. L'hydrogénation est terminée lorsqu'on a utilisé environ 15 parties d'amalgame et 1,3 partie d'acide dilué.

Après $3/4$ d'heure, lorsque 2 gouttes de la solution réduisent complètement 15 gouttes de liqueur de Fehling, on sépare le mercure, on neutralise exactement l'acide sulfurique et l'on évapore jusqu'à commencement de cristallisation du sulfate de soude. On verse alors le tout dans vingt fois son volume d'alcool bouillant, on filtre pour séparer les sels insolubles et l'on évapore l'alcool. L'extract alcoolique est constitué par le sucre qui reste à l'état sirupeux et cristallise par amorçage. Le rendement est environ de 50 %.

La méthode est générale. Appliquée aux lactones des acides glucosecarbonique, galactosecarbonique, mannosecarbonique,

rhamnose carbonique, elle a fourni les sucres correspondants, glucoheptoses, etc.

L'hydrogénation par l'amalgame de sodium, en liqueur acide, a été appliquée dans un certain nombre d'autres cas parmi lesquels nous citerons : la transformation des oximes en amines primaires, la transformation de la phloroglucine $C^6H^6O^5$ en phloroglucite $C^6H^{12}O^3$ [29] et celle de la résorcine en dihydro-résorcine [30].

Quelques-unes des hydrogénations opérées par cette méthode peuvent l'être également par l'emploi du zinc en poudre et de l'acide sulfurique.

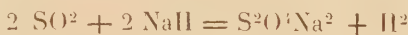
§ 5. *Emploi des acides minéraux réducteurs et de leurs sels.* — Les acides sulfureux et arsénieux ont été quelquefois employés en présence de l'eau comme agents de réduction et d'hydrogénation, leur usage est des plus restreints. L'acide sulfureux sert à hydrogéner la quinone en hydroquinone en passant par le terme intermédiaire de la quinhydrone ; ce procédé de préparation est dû à NIETZKI [31]. Les quinones de poids moléculaire élevé (naphtoquinone, phénanthrénéquinone) ne peuvent pas être facilement hydrogénées par cette méthode.

Le bisulfite de soude a reçu, lui aussi, quelques applications comme réactif hydrogénant ; on l'a utilisé notamment pour obtenir l'hydrazine à partir des composés diazoïques de la série aliphatique [32].

Emploi de l'acide hydrosulfureux et de l'hydrosulfite de soude. — L'acide hydrosulfureux $S^2O^4H^2$ et son sel de sodium $S^2O^4Na^2$, $2H^2O$, présentent un intérêt plus grand, sinon par le nombre du moins par l'importance de leurs applications. L'une d'elles, la transformation de l'indigo bleu insoluble en indigo blanc soluble, est aujourd'hui journellement utilisée par l'industrie.

Déjà, au commencement du XIX^e siècle, on avait remarqué que le zinc et le fer pouvaient se dissoudre dans une solution aqueuse de gaz sulfureux sans dégager d'hydrogène. En 1852, SCHÖNBEIN [33] mit en évidence la propriété que possède le réactif ainsi préparé de décolorer l'indigo, propriété qu'il

attribua à un dérivé particulier du soufre. En 1869, SCHÜTZENBERGER [34] découvrit l'acide hydrosulfureux et lui attribua la formule SO^2H^2 . BERNTHSEN [35], en 1881, crut pouvoir établir que la véritable formule de cet acide n'était pas SO^2H^2 , mais au contraire $\text{S}^2\text{O}^4\text{H}^2$. Nous ne pouvons exposer ici les arguments qu'ont fait valoir chacun de ces auteurs à l'appui de la formule qu'ils proposaient. En 1903, MOISSAN [36] a préparé synthétiquement l'hydrosulfite de soude en combinant l'anhydride sulfureux avec l'hydrure de sodium, ce qui, dit-il, établit la formule de ce sel, la combinaison ayant lieu d'après l'équation :



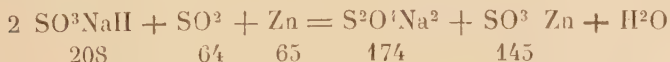
Cependant l'étude récente des combinaisons de l'hydrosulfite de soude avec les aldéhydes, combinaisons qui ont été découvertes par un groupe de chimistes russes (voir page 22), semble justifier la formule de SCHÜTZENBERGER.

Quoiqu'il en soit, nous écrirons la formule de l'hydrosulfite de soude $\text{S}^2\text{O}^4\text{Na}^2, 2\text{H}^2\text{O}$, c'est celle que l'on trouve dans tous les ouvrages didactiques.

La solution aqueuse d'acide hydrosulfureux est jaune orangé; cet acide, qui n'a pu être isolé, est très instable, il se décompose rapidement avec dépôt de soufre, d'après l'équation :



Le sel de sodium se conserve mieux ; on l'obtient en faisant réagir le zinc, en copeaux ou en poudre, sur une solution de bisulfite de soude en présence d'acide sulfureux. L'équation qui rend compte de la réaction est la suivante (BERNTHSEN et BALZEN [37] :



La solution est additionnée d'un lait de chaux qui précipite le zinc et l'acide sulfureux ; la liqueur claire mélangée avec une solution saturée de chlorure de sodium, laisse déposer l'hydrosulfite de soude cristallisé $\text{S}^2\text{O}^4\text{Na}^2, 2\text{H}^2\text{O}$.

Pratiquement, d'après le procédé de la « Société badoise », [38], on mélange un litre de bisulfite de soude à 40° avec 1 kg., 640 gr. de solution de gaz sulfureux à 10 % et l'on ajoute ensuite 228 gr. de zinc en poudre. On agite continuellement le mélange qui s'échauffe fortement ; on maintient la température au-dessous de 40° par des additions de glace. Après une heure de contact, on ajoute 950 cc. d'un lait de chaux (contenant 205 gr. de CaO), on laisse déposer pendant deux heures et l'on décante la liqueur claire. La solution ainsi obtenue contient environ 440 gr. d'hydrosulfite de soude. Pour éviter l'action oxydante de l'air sur ce sel, il est bon d'opérer la réaction dans une atmosphère de gaz d'éclairage.

Le réactif ainsi préparé est d'une conservation assez difficile. C'est un hydrogénant doux dont l'action peut être représentée sur l'équation :



Il a été employé ces dernières années à la réduction des acides phénylarsinique, paraoxyphénylarsinique, paraaminophénylarsinique en dérivés arsénoïques [39].

Pour transformer l'indigo bleu en indigo blanc, il n'est pas nécessaire d'employer l'hydrosulfite tout préparé ; on peut faire réagir le zinc en copeaux sur le bisulfite de soude et l'acide sulfureux en présence de l'indigo bleu. La solution d'indigo blanc, traitée par un lait de chaux pour en éliminer le zinc et l'acide sulfureux, peut servir à imprégner des tissus : lorsque ceux-ci sont exposés à l'air, l'indigo blanc repasse à l'état d'indigo bleu insoluble, qui prend naissance sur la fibre même et s'y trouve solidement fixé.

Parmi les autres applications de cette élégante méthode d'hydrogénation, citons la transformation de certains quinones, β naphthaquinone, phénanthrènequinone, en hydroquinones correspondantes [40], celle de l'antraquinone en oxanthranol, etc.

Emploi de l'hydrosulfite de soude-formaldéhyde. — L'hydrosulfite de soude est un réactif de conservation difficile. En 1902, un groupe de chimistes russes : BAUMANN, SCHWARTZ,

SUNDER et THESMAR [41]-[42] ont découvert que ce sel possède la propriété remarquable de donner avec le méthanal une combinaison analogue à celle que forme le bisulfite de soude avec les aldéhydes. Ce composé, que l'on a appelé formaldéhyde-hydrosulfite de soude, est très soluble dans l'eau ; il est très stable et peut être conservé à l'air sans subir la moindre oxydation ; c'est seulement sous l'action de la vapeur d'eau à 100° qu'il se dédouble en aldéhyde formique et hydrosulfite de soude. Pour préparer cette combinaison, il suffit de mettre en contact la solution commerciale de formaldéhyde à 40 % avec l'hydrosulfite de soude cristallisé préparé par la méthode de BERNTHSEN et BALZEN [37]. Par refroidissement, la liqueur laisse déposer d'abondants cristaux d'un produit qui semble bien défini, mais qu'on a pu cependant dédoubler en deux corps, par cristallisation fractionnée dans l'alcool dilué. L'un d'eux est le bisulfite de soude formaldéhyde $[SO^3NaH, CH^2O, H^2O]$ et l'autre a reçu le nom de bihydrosulfite de soude formaldéhyde. Il correspond à la formule $[SO^2NaH, CH^2O, 2H^2O]$.

Ces expériences ont permis de conclure que le sel de BERNTHSEN et BALZEN était une combinaison d'hydrosulfite vrai de SCHÜTZENBERGER SO^2NaH et de bisulfite de soude dont la formule serait :



Les recherches qui ont été faites ultérieurement par BERNTHSEN et ses collaborateurs [43] ont confirmé l'existence du composé découvert par les auteurs russes. Nous ne pouvons pas exposer ici les discussions théoriques qu'ont soulevées sa découverte.

On a constaté que d'autres aldéhydes donnent des combinaisons analogues avec l'hydrosulfite de soude ; celle de l'aldéhyde benzoïque est très peu soluble.

Au point de vue pratique, le formaldéhyde hydrosulfite de soude est un réactif réducteur précieux qui reçoit de nombreuses applications dans l'industrie de la teinture. La plupart d'entre elles sont tenues secrètes.

On a breveté également l'emploi d'une combinaison d'hydrosulfite de soude et d'acétone.

CHAPITRE III.

Hydrogénations par l'hydrogène naissant (Suite).

Hydrogène naissant obtenu par décomposition chimique de l'eau en milieu alcalin.

§ 1^{er}. *Emploi du sodium et de l'amalgame de sodium.* — Le sodium métallique décompose l'eau avec une très grande violence, il est par suite d'un maniement peu commode. En chimie organique, l'intensité des actions locales qu'il exerce à ses points de contact avec les liqueurs détermine des destructions partielles qui sont un obstacle à son emploi.

On peut tourner la difficulté en le faisant réagir sur l'eau mélangée avec un solvant organique sur lequel il est lui-même sans action (éther ou benzène saturés d'eau).

Un tour de main élégant consiste à dissoudre le corps à hydrogéner dans le benzène ou l'éther; cette solution est versée au dessus d'une certaine quantité d'eau; on ajoute ensuite le sodium, convenablement divisé, par petites quantités à la fois. Le dégagement tumultueux d'hydrogène qui se produit lorsque le métal arrive au contact de l'eau le fait remonter dans la couche étherée surnageante, où l'attaque du métal est beaucoup moins violente; le sodium se trouve alors entraîné par son poids jusqu'au sein de l'eau et la même succession de mouvements ascendants et descendants continue jusqu'à disparition complète du métal.

La soude formée se dissout dans l'eau et ne vient en contact

avec le composé organique qu'à la surface de séparation des deux liquides.

L'opération réussit bien lorsqu'on emploie le sodium en ruban, dont les morceaux offrent une grande surface d'attaque pour un faible poids.

C'est par un procédé à peu près identique que l'on opère l'hydrogénation de l'acétone ordinaire en pinacone et en alcool propylique secondaire. L'acétone est versée au dessus d'une solution concentrée de carbonate de potasse qui ne la dissout pas, et dans laquelle les produits de son hydrogénation sont également insolubles. On ajoute, peu à peu, le sodium en petits morceaux ; il réagit lentement sur la solution alcaline en fournissant de l'hydrogène qui se fixe sur l'acétone. Cette élégante préparation est due à FRIEDEL et SYLVA [44].

Mais, c'est surtout sous forme d'amalgame que le sodium est d'un usage fréquent. L'hydrogénation par l'hydrogène naissant, obtenu en décomposant l'eau par l'alliage mercure-sodium, est certainement la méthode dont les applications sont les plus variées et les plus nombreuses.

Il est probable, que l'idée d'employer le sodium sous cette forme remonte à l'époque de la découverte de ce métal qui fut d'abord connu à l'état d'alliage avec le mercure. On prépare aujourd'hui l'amalgame de sodium avec le métal alcalin lui-même, cette préparation est d'un usage si courant que nous hésitons à la décrire une fois de plus ; on opère généralement à chaud en faisant arriver, par petits morceaux à la fois, le sodium dans le mercure contenu dans un creuset couvert. La combinaison se produit avec un dégagement de chaleur considérable ; lorsqu'on veut obtenir un alliage d'une teneur élevée en sodium, 50% par exemple, il est bon de n'en préparer que de petites quantités à la fois pour éviter la diffusion de vapeurs de mercure dans l'atmosphère.

D'après un brevet américain, il serait avantageux de renverser l'opération en faisant arriver le mercure dans le sodium fondu, maintenu sous une couche de paraffine liquide à 130° ; on décante ensuite la paraffine et on agite l'amalgame jusqu'à solidification.

Les recherches de BERTHELOT [26] ont établi d'une façon

précise qu'il se forme, entre les deux métaux, diverses combinaisons, comme pouvait le faire prévoir le dégagement de chaleur considérable observé pendant la préparation de l'alliage. L'amalgame de sodium le mieux défini est cristallisé et correspond à la formule Hg^{12}Na , soit en poids à 1 gr.,88 de sodium pour 100 gr. d'amalgame. En fait, c'est le plus souvent un alliage de composition très voisine (amalgame à 2 %) qui est utilisé. L'amalgame à 1 % est pâteux, celui qui titre 1,25 % est mou, mais peut cependant être pulvérisé. Quel que soit le titre, l'attaque de l'eau est toujours lente.

La dilution du sodium dans un métal inerte vis-à-vis de l'eau, présente déjà l'avantage de mieux répartir les contacts et d'atténuer les échauffements locaux ; en outre, le sodium perd une partie appréciable de son énergie chimique, en se combinant avec le mercure.

BERTHELOT [26] a déterminé comparativement la chaleur de formation d'une molécule de soude à partir d'un atome de sodium libre ou amalgamé, réagissant sur une grande masse d'eau. Les valeurs trouvées sont : pour le premier cas : 43 C. 1 ; pour le deuxième : 32 C. 8 (1).

Meilleure répartition des contacts, atténuation marquée de la violence de la réaction du sodium sur l'eau, tels sont les avantages qu'apporte avec lui l'emploi de l'amalgame de sodium. On ne doit donc pas s'étonner si l'usage de ce réactif a presque complètement supplanté celui du métal alcalin lui-même.

Dans la pratique, la formation de soude caustique qui accompagne le dégagement d'hydrogène présente presque toujours un inconvénient. Même dans les cas où l'alcalinité du milieu est nécessaire pour obtenir un résultat déterminé, il y a intérêt à ce que cette alcalinité ne dépasse pas une certaine limite. Généralement, après chaque addition de sodium ou d'amal-

^s
(1) La combinaison du potassium avec le mercure est encore plus exothermique que celle du sodium avec ce dernier métal. Un atome de potassium amalgamé, réagissant sur une grande masse d'eau, dégage 27 c. 5 seulement pour donner une molécule de potasse dissoute. Malgré cela, le potassium plus coûteux et plus dangereux à manier que le sodium, n'est jamais employé, sous forme d'amalgame, comme réactif producteur d'hydrogène naissant.

game de sodium, lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on neutralise presque complètement la soude qui s'est formée. Pour réaliser cette neutralisation, on peut faire usage de l'acide sulfurique à 20 % par exemple, certains auteurs emploient l'acide borique. Dans beaucoup de cas, il n'est pas nécessaire de surveiller avec le même soin la réaction du milieu, on se contente alors de faire passer dans le liquide un courant de gaz carbonique.

Citons, comme exemple intéressant d'application de l'amalgame de sodium et de l'eau, la transformation d'un sucre aldéhydique en polyol d'après la méthode générale instituée par KILIANI [45].

Hydrogénation de l'arabinose en arabite. — On dissout 13 gr. d'arabinose dans 200 parties d'eau et on ajoute, par petites quantités à la fois, de l'amalgame de sodium à 3 %. Après chaque addition, on prend soin de neutraliser presque complètement la liqueur par l'acide sulfurique dilué. L'opération doit être conduite très lentement, on utilise, en 6 jours, 300 gr. d'amalgame de sodium : après ce traitement la liqueur de Fehling n'est plus réduite. On neutralise exactement et on évapore, jusqu'à pellicule, la liqueur séparée du mercure. On l'additionne d'alcool à 90°, sans la laisser refroidir, on filtre et on concentre jusqu'à ce que des lamelles brillantes d'arabite se séparent de la solution.

On peut, par le même procédé, transformer les hexoses en hexites.

Nous avons déjà montré (page 19) comment on pouvait, par l'emploi de l'amalgame de sodium en liqueur acide, transformer les lactones des acides pentoniques, hexoniques, etc., en sucres aldéhydiques.

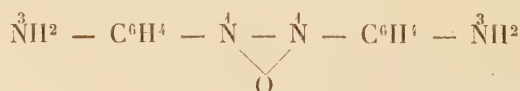
Le rapprochement de ces deux exemples fait nettement ressortir l'influence de la réaction du milieu où l'on opère, sur le terme final de l'hydrogénation.

§ 2. *Emploi des métaux usuels Zn, Fe, Sn, ou de leurs oxydes.* — a) *Zinc et alcalis.* — L'oxyde de zinc étant un oxyde indifférent, est susceptible de former avec les alcalis des combinaisons (zincates) où il joue le rôle d'acide : Le zinc métallique décompose l'eau en présence des alcalis et passe à l'état de zincate. Pour favoriser la réaction, il est bon d'employer le métal dans un grand état de division, poudre ou copeaux. L'alcali utilisé est généralement la soude qui donne de

meilleurs résultats que la potasse; il est nécessaire qu'elle soit employée en solution assez concentrée, car l'oxyde de zinc ne joue le rôle d'acide que si sa fonction est sollicitée par un excès d'une base forte. Par suite de ces circonstances, les applications de cette méthode d'hydrogénation se trouvent forcément réduites à des molécules robustes sur lesquelles les solutions alcalines concentrées sont sans action.

C'est un chimiste allemand [46], CLEMM, qui l'aurait le premier appliqué dans la technique des matières colorantes. En fait, c'est surtout dans le groupe des dérivés du triphénylméthane, de l'anthracène et de l'aniline que le réactif hydrogénant, zinc + lessive de soude, trouve aujourd'hui son emploi. On a réduit par cette méthode la phtalcéine du phénol en phtaline [47], le Bordeaux d'alizarine (tétraoxyanthraquinone) en tétraoxyanthrahydroquinone [48].

Il peut arriver que le composé à réduire ne soit pas soluble dans l'eau ou les lessives alcalines; on le dissout alors dans l'alcool faible. HINSBERG et KÖNIG [49] ont pu transformer dans ces conditions l'orthonitraniline en orthophénylènediamine; NÆLTING et FOURNEAUX [50] ont obtenu par le même procédé la métaazoxyaniline



en partant de la métanitraniline et la métaazodiméthylaniline



en partant de la métanitrodiméthylaniline.

On a, dans quelques cas, substitué l'ammoniaque à la soude. En faisant bouillir à reflux avec de l'alcool à 60° saturé d'ammoniaque et de la poudre de zinc, l'acide anthraquinone disulfonique, TUST [51] a converti ce composé en acide anthracène-disulfonique. De semblables réductions sont difficilement obtenues par d'autres méthodes.

b) *Oxyde ferreux, oxyde stanneux et alcalis.* — Les protoxydes hydratés $\text{Fe}(\text{OH})^2$ et $\text{Sn}(\text{OH})^2$, lorsqu'ils sont associés aux bases alcalines ou alcalino terreuses, constituent des sys-

tèmes réducteurs capables de jouer le rôle d'hydrogénants doux.

L'idée d'employer les sels ferreux comme agents de réduction remonte à BÉCHAMP [7] qui transforma d'abord la nitrobenzine en aniline, au moyen de l'acétate ferreux, et proposa seulement ensuite de substituer à ce sel le fer et l'acide acétique. CLAISSEN [52] et ses collaborateurs ont remis en honneur l'usage des sels ferreux. Ils utilisent le sulfate ferreux en présence d'un excès d'hydrate de baryte ou d'ammoniaque; cette méthode a permis de réaliser certaines réactions fort élégantes, entre autres, la transformation de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque en aldéhyde orthoaminobenzoïque, le groupement $-NO^2$ se trouvant seul réduit et hydrogéné [53].

L'oxyde stanneux et la soude permettent d'obtenir, à partir des composés nitrés de la série aromatique, des composés azoïques.

Ce réactif dont l'usage a été proposé par WIT [54] n'a reçu jusqu'ici qu'un petit nombre d'applications.

CHAPITRE IV.

Hydrogénations par l'hydrogène naissant (Suite).

Hydrogène naissant obtenu par décomposition chimique de l'eau en milieu neutre.

En pratique, deux réactifs seulement sont utilisés pour provoquer la décomposition de l'eau en milieu neutre. Ce sont : 1° l'amalgame d'aluminium ⁽¹⁾ ; 2° le couple zinc cuivre ou l'amalgame de zinc (couple zinc-mercure).

§ 1. *Emploi de l'amalgame d'aluminium.*— La chaleur d'oxydation de l'aluminium est énorme ; ce métal devrait, normalement, décomposer l'eau à froid. La réaction :



dégage 380 C 1.

Si l'on rapporte cette valeur au poids d'aluminium combiné à un atome d'oxygène et si l'on fait le même calcul pour les autres métaux, on obtient un tableau dans lequel tous les nombres sont rapportés à la quantité d'oxyde qui renferme le même poids d'oxygène : (tableau I).

Mais l'oxydation d'un métal par l'eau est un phénomène plus compliqué : l'oxyde est obtenu à l'état hydraté, parfois même il se dissout, enfin l'eau est décomposée en des éléments H² et O (Tableaux II et III).

(1) Nous considérons l'emploi du système amalgame de sodium et solution aqueuse de sulfate d'alumine comme revenant à l'emploi de l'amalgame d'aluminium lui-même.

TABLEAU I.

Chaleur de formation
des oxydes anhydres.

COMPOSANTS	QUANTITÉS de chaleur dégagées (1)
Mg + O	+ 143,4
1/3 [Al ² +3O]	+ 126,7
2 Na + O	+ 100,9
Mn + O	+ 90,9
Zn + O	+ 84,8
Sn + O	+ 66,2
1/3 [Fe+3O]	+ 65,9

TABLEAU II.

Chaleur de formation des oxydes
hydratés.

COMPOSANTS	QUANTITÉS de chaleur dégagées (1)	
	L'oxyde est :	
	solide	dissous
Mg + O + H ² O	+ 148,8	
1/3 [Al ² +3O+3 H ² O]	+ 131,2	
2 Na + O + H ² O	+ 136,4	+ 155,9
Mn + O + H ² O	+ 95,5	
Zn + O + H ² O	+ 83,5	
Sn + O + H ² O	+ 68,1	
1/3 [Fe ² +3O+3 H ² O]	+ 64,4	

TABLEAU III.

Quantités de chaleurs dégagées par la réaction
 $M + 2 H^2O = MO, H^2O + H^2.$

CORPS RÉAGISSANTS	PRODUITS de la réaction	QUANTITÉS de chaleur dégagées (1)	
		L'oxyde est :	
		solide	dissous
Mg + 2 H ² O	MgO, H ² O + H ²	+ 79,8	
1, 3 [Al ² + 6 H ² O]	1/3 [Al ² O ³ , 3H ² O + 3 H ²]	+ 62,2	
2 Na + 2 H ² O	Na ² O, H ² O + H ²	+ 67,4	+ 86,0
Mn + 2 H ² O	MnO, H ² O + H ²	+ 26,5	
Zn + 2 H ² O	ZnO, H ² O + H ²	+ 14,5	
Sn + 2 H ² O	SnO, H ² O + H ²	— 0,9	
1/3 [Fe ² +6 H ² O]	1/3 Fe ² O ³ , 3 H ² O + 3 H ²]	— 4,6	

(1) Exprimées en grandes calories.

Parmi les cinq métaux inscrits dans les tableaux ci-dessus le sodium seul décompose l'eau à froid ; les autres sont sans action sur elle à la température ordinaire. On a cherché l'explication de ce fait, soit en invoquant l'insolubilité de l'oxyde qui prend naissance, soit en supposant qu'une gaine gazeuse d'hydrogène adhère à la surface de ces métaux et empêche la réaction de se produire, le second de ces phénomènes pouvant être lié au premier. Un fait qui apporte une confirmation à cette manière de voir, c'est que la décomposition de l'eau peut effectivement se produire si l'on vient à associer le métal oxydable à un autre métal moins électropositif que lui. Il se forme, dans ces conditions, un couple électrique: l'hydrogène se porte sur le métal le moins électropositif et se dégage, l'oxygène se porte sur le métal le plus électropositif et le transforme en oxyde.

Cette manière d'amorcer une réaction, en créant une différence de potentiel de contact entre deux métaux, présente un grand intérêt au point de vue théorique ; nous aurons l'occasion d'y revenir en exposant les méthodes d'hydrogénation électrolytiques et catalytiques.

Au contact du mercure, l'aluminium décompose l'eau avec un dégagement de chaleur considérable (voir tableaux page 31).

C'est CAILLETET qui a, le premier, mis ce fait en évidence en 1857 [55]. En 1859, Ch. TISSIER [56] découvrit à son tour le même phénomène et montra que l'aluminium décapé, au moyen d'une solution étendue de soude, se laisse mouiller par le mercure. Chacun de ces deux auteurs fait remarquer que l'aluminium amalgamé mis en contact avec l'eau la décompose ; il se dégage de l'hydrogène tandis que l'alumine formée reste en suspension dans le liquide.

Après la publication de Ch. TISSIER, CAILLETET tint à affirmer ses droits de priorité dans une Note qu'il présenta à l'Académie des Sciences [57]

Ces faits tombèrent dans l'oubli jusqu'en 1895, époque à laquelle WISLICENUS et KAUFMANN [58] appliquèrent la décomposition de l'eau par l'amalgame d'aluminium à l'hydrogénation des composés organiques. Cette fois encore une question de priorité fut soulevée. En 1889, deux auteurs anglais COHEN et ORMANDY

[59] avaient cru, eux aussi, découvrir les propriétés de l'amalgame d'aluminium, dont ils s'étaient servi pour réduire la nitrobenzine en aniline (1).

Vers la même époque, où CAILLETET et TISSIER découvrirent les propriétés de l'amalgame d'aluminium, REGNAULT [60] publia une étude sur la chaleur de formation et les propriétés de quelques amalgames. Il constata qu'il est des métaux dont la combinaison avec le mercure dégage de la chaleur, et qu'il en est d'autres, au contraire, dont la combinaison avec ce métal absorbe de l'énergie. Le potassium, le sodium et le cadmium s'amalgament avec élévation de température ; ces amalgames sont électronégatifs par rapport aux métaux libres. Le zinc, le fer, le nickel, le cobalt, le plomb, l'étain s'amalgament avec absorptions de chaleur ; les amalgames sont électronégatifs par rapport aux métaux libres.

REGNAULT a cru pouvoir expliquer ces faits par des considérations d'ordre physique ; les métaux dont la chaleur latente de fusion est élevée absorbent de l'énergie en s'amalgamant ; pour ceux dont la chaleur latente de fusion est faible, le phénomène est inverse.

Pour ce qui concerne l'amalgame d'aluminium, TISSIER [61] s'est borné à interpréter ses propriétés d'après les expériences et les conclusions de REGNAULT. L'aluminium amalgamé serait plus électropositif que l'aluminium libre et par suite décomposerait l'eau avec plus de facilité. Il serait nécessaire pour admettre cette explication, de déterminer si, réellement, la combinaison du mercure avec l'aluminium absorbe de la chaleur. Quoiqu'il en soit, on admet aujourd'hui qu'il est plus vraisemblable d'expliquer les propriétés remarquables de l'amalgame d'aluminium par la formation d'un couple électrique.

Le réactif employé couramment comme agent d'hydrogénation, sous le nom d'amalgame d'aluminium, mériterait mieux celui de couple aluminium-mercure. Il n'est pas, comme l'amalgame de sodium, un alliage où le mercure domine ; il est cons-

(1) Nous insistons sur ce point historique parce que les deux auteurs français CAILLETET et Ch. TISSIER ne sont généralement pas cités par les ouvrages étrangers.

titué, au contraire, par de l'aluminium sensibilisé par dépôt d'une très légère couche de mercure à sa surface.

D'après WISLICENUS et KAUFMANN [58], pour obtenir de l'aluminium sensible à l'action de l'eau, on prend des copeaux de métal (découpés dans une feuille de 0 mm. 5 d'épaisseur), on les décape avec une solution de soude à 10 % et on les rince ensuite plusieurs fois à l'eau distillée ; après quoi, on les laisse pendant une à deux minutes avec une solution de sublimé à 0 gr., 50 %. On décante, on lave à l'eau et on recommence la série des opérations précédentes, décapage et amalgamation. Finalement, le métal sensibilisé est lavé à l'alcool et à l'éther ; sa conservation étant très difficile, il y a intérêt à l'utiliser de suite.

Le couple aluminium-mercure et l'eau constituent un réactif d'hydrogénation précieux ; c'est WISLICENUS qui a montré tout le parti qu'on peut en tirer. Il convient particulièrement bien lorsque les molécules à hydrogéner possèdent une fonction sensible à la fois à l'action des alcalis et à celle des acides ; les éthers sels de la série aromatique ou de la série aliphatique sont dans ce cas.

HENLE [62] a transformé l'éther cinnamique en hydrocinnamate d'éthyle, avec un rendement de 65 % ; MARQUIS [63] a obtenu l'éther aminopyromucique avec un rendement de 52 % à partir de l'éther nitropyromucique.

L'attaque de l'eau par l'aluminium sensibilisé est très violente et l'on doit, en général, opérer en milieu faiblement aqueux. Il suffit, le plus souvent, de dissoudre le composé à réduire dans un mélange d'éther et d'alcool à 95° et d'ajouter l'aluminium amalgamé. La faible quantité d'eau contenue dans l'alcool à 95° est suffisante pour qu'un dégagement d'hydrogène se produise. Même en prenant ces précautions, il est nécessaire de refroidir le ballon où la réaction s'opère.

Il est une série de composés organiques, les hydroxylamines substitués aromatiques $\text{Ar}-\text{NHOH}$ qui étaient très difficiles à préparer avant l'introduction de cette méthode d'hydrogénation. WISLICENUS [64] a montré qu'on peut facilement les obtenir en réduisant, en milieu strictement neutre, les composés nitrés $\text{Ar}-\text{NO}^2$; voici comment il opère pour préparer, avec un

rendement de 90 %, la phénylhydroxylamine à partir de la nitrobenzine :

On prend : une partie de nitrobenzène ;
une partie d'amalgame d'aluminium récemment préparé⁽¹⁾ ;
une partie d'eau.

On dissout le nitrobenzène dans dix fois son poids d'éther ordinaire, on ajoute de l'amalgame d'aluminium à cette solution dans laquelle on fait arriver l'eau par petite quantité à la fois. On doit éviter avec soin toute élévation de température en maintenant dans l'eau glacée le récipient où l'on opère. Après 5 ou 10 minutes de contact, tout le nitrobenzène est transformé en phénylhydroxylamine. On sépare l'alumine par filtration à la trompe, on évapore l'éther et l'on obtient la phénylhydroxylamine pure cristallisée, exempte de nitrobenzène et d'amiline.

Dans la série aliphatique, BOUVEAULT et WAHL [65] ont appliqué cette méthode d'hydrogénation dans un cas particulièrement intéressant.

Ces auteurs ont montré que les aldéhydes $R-CHO$ se condensent facilement avec le nitrométhane, en donnant des alcools secondaires nitrés dont la déshydratation conduit aux composés $R-CH=CH-NO^2$.

L'hydrogénation de ces composés par l'amalgame d'aluminium fournit l'oxime de l'aldéhyde homologue possédant un atome de carbone de plus que celui dont on est parti.

On a proposé l'emploi de l'amalgame de sodium comme réactif d'hydrogénation en milieu neutre. Si, en effet, on fait réagir cet alliage sur une solution d'un sel d'aluminium, sulfate ou acétate, la soude qui prend naissance déplace, au fur et à mesure de sa formation, une quantité aliquote d'alumine, de telle sorte que la réaction du milieu reste neutre. Cette méthode doit être considérée comme une variante de la précédente, ses applications sont les mêmes.

Couple zinc-cuivre. — Nous avons déjà indiqué que la décomposition de l'eau par le zinc est une réaction exothermique ; elle ne se produit pas à froid ; mais, si le zinc est associé à un métal moins électropositif que lui, cuivre ou mercure, la

(1) Cette quantité d'amalgame d'aluminium correspond à plus de trois fois la quantité théorique.

réaction a lieu (1). La découverte des propriétés du couple zinc-cuivre remonte à 1873 ; elle est due à GLADSTONE et TRIBE [66]. La préparation de ce réactif est des plus simples ; on pourrait croire que celle du couple aluminium-mercure a été calquée sur elle :

On prend du zinc en lames très minces (tournure ou ripes de zinc), on les enroule et on en remplit un matras. On comble les interstices laissés entre ces lamelles en versant dans le matras, jusqu'au col, de l'acide sulfurique à 1 %, de façon à décaper le zinc. Après quelques minutes de contact, on enlève l'eau acidulée et on la remplace par une solution de sulfate de cuivre à 2 %, qui, peu à peu, abandonne son métal sur le zinc ; elle brunit d'abord, puis elle se décolore. On décante le liquide, on le remplace par une nouvelle quantité de solution de sulfate de cuivre à 2 % qu'on laisse se décolorer au contact du zinc. Finalement, après décantation, on lave à l'eau distillée à plusieurs reprises, puis à l'alcool concentré.

Ce réactif a l'avantage de pouvoir se conserver si on le maintient dans des flacons bien bouchés ; il décompose l'eau à froid par une réaction assez lente.

En chimie organique, ses usages sont assez restreints : il a été appliqué, par GLADSTONE et TRIBE [67], à la réduction des iodures alcooliques en carbure d'hydrogène ; STRAUSS [68] s'en est servi pour hydrogéner certains composés acétyléniques de la série aromatique ; CHARRON [69] l'a appliqué à la réduction de l'aldéhyde crotonique qui lui a fourni le dipropényl-glycol (C^3H^5) — $CHOH$ — $CHOH$ — (C^3H^5).

Un certain nombre d'autres réactifs ont pu être utilisés pour produire des hydrogénations en milieu neutre : le zinc et le magnésium (2), par exemple, décomposent l'eau en présence

(1) Une anomalie singulière existe dans les propriétés du zinc amalgamé. En chimie, on considère l'alliage zinc-mercure comme plus facilement attaquable par l'eau et les acides étendus que le zinc employé isolément ; en physique, on recouvre les zincs de diverses piles électriques d'une couche de zinc amalgamé pour les protéger contre l'attaque de l'eau acidulée pendant le temps où les piles restent en circuit ouvert. Cette pratique, qui est générale, paraît être assez efficace. Nous n'avons pu trouver nulle part l'explication de ces faits en apparence contradictoires.

(2) Il n'est pas sans intérêt de signaler que le couple Magnésium-mercure ne décompose l'eau qu'avec une extrême lenteur. Des copeaux de magnésium recouverts d'un léger dépôt de mercure peuvent être conservés dans l'eau pendant fort longtemps. L'oxydation du magnésium dégage cependant une quantité de chaleur plus grande encore que celle de l'aluminium.

de sels neutres tels que le chlorhydrate d'ammoniaque, le chlorure de calcium ou le chlorure de magnésium ; mais, l'amalgame d'aluminium reste toujours le réactif de choix.

Pour terminer, rappelons que la décomposition par l'eau des composés organomagnésiens de GRIGNARD [70] constitue une méthode générale pour passer d'un éther halogéné au carbure correspondant.

CHAPITRE V.

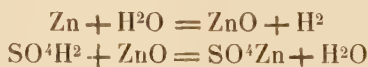
Hydrogénations par l'hydrogène naissant (Suite).

Deuxième groupe.— Hydrogène naissant produit par la décomposition d'un composé autre que l'eau.

L'attaque d'un métal par un acide étendu, réaction qui met de l'hydrogène en liberté, peut toujours être considérée comme une décomposition de l'eau.

L'oxyde qui prend naissance se combine immédiatement avec l'acide en donnant un sel. Cette deuxième réaction régénère l'eau primitivement décomposée; elle est toujours fortement exothermique, et c'est elle généralement qui entretient la première.

La réaction du zinc sur l'acide sulfurique étendu, par exemple, peut être considérée comme se produisant en deux temps d'après les équations :



La nécessité d'employer l'acide sulfurique étendu pour produire cette réaction corrobore cette interprétation.

Mais il n'est pas de classification parfaite, et nous avons été amené à classer parmi les réactions qui produisent de l'hydrogène aux dépens de l'eau, certaines réactions où l'eau ne semble pas intervenir. Tel est le cas, par exemple, de la réac-

tion du protochlorure d'étain sur l'acide chlorhydrique, réaction difficile à séparer de celle de l'étain métallique sur le même acide.

Dans les chapitres qui vont suivre nous étudierons les systèmes producteurs d'hydrogène suivants :

L'acide iodhydrique HI ;

L'hydrogène sulfuré H_2S et les sulfures alcalins MSH, M^2S , M^2S^2 , etc. ;

Le sodium et l'alcool éthylique ;

Le sodium et l'alcool amylique.

Enfin, nous étudierons, dans un dernier groupe, divers réactifs d'hydrogénation difficiles à classer. Certains d'entre eux, tels que la potasse ou la soude, ne peuvent jouer le rôle d'agent d'hydrogénation que s'ils remplissent en même temps celui d'agent d'oxydation.

Emploi de l'acide iodhydrique.

Méthode universelle de Berthelot. — Au cours des belles recherches sur les carbures d'hydrogène, qu'il a poursuivies pendant plus de cinquante ans, BERTHELOT [71] a institué une méthode d'hydrogénation dont la généralité est telle, qu'il l'a appelée « Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques ».

Cette méthode repose sur l'emploi, comme réactif hydrogénéant, d'une solution saturée à 0° d'acide iodhydrique que l'on fait réagir en tubes scellés sur les substances organiques. On opère à des températures qui peuvent aller jusqu'à 275-280° ; le réactif est employé en très grand excès par rapport à la substance à réduire. Voici en quels termes l'auteur présente cette méthode, dans un travail d'ensemble paru en 1870 dans les *Annales de chimie et de physique* [72] :

« Par la méthode que je vais décrire, un composé organique quelconque peut être transformée en un carbure d'hydrogène renfermant d'ordinaire la même quantité de carbone,

« et le plus hydrogéné parmi ceux qui offrent cette composition. Depuis les alcools et les acides gras jusqu'aux corps aromatiques, depuis les carbures aromatiques presque saturés d'hydrogène jusqu'aux carbures hydrogénés les plus riches en carbone, tels que la benzine, la naphthaline, l'anthracène, le bitumène ; depuis les amides et les alcalis éthyliques, jusqu'au cyanogène et jusqu'aux corps azotés complexes, tels que l'indigotine et l'albumine, c'est-à-dire sur plus de cent cas différents, j'ai expérimenté cette méthode sans rencontrer d'exception. Elle s'applique même aux matières noires telles que l'ulmine, la houille, le charbon de bois, matières que l'on est habitué à regarder comme placées en dehors du domaine des réactions régulières : c'est cette extension illimitée qui m'a paru justifier le nom de méthode universelle. »

Réactif.— La préparation du réactif ne présente aucune difficulté ; le gaz iodhydrique obtenu par action de l'iode et du phosphore rouge sur l'eau est reçu dans des flacons de WOLF contenant de l'eau distillée refroidie dans l'eau glacée. Le liquide obtenu atteint une densité de 2,026 à 2,060 et titre 60 % environ d'acide iodhydrique. Ce degré de concentration est nécessaire pour obtenir des hydrogénations poussées jusqu'au terme carbure saturé. Un hydracide d'une densité égale à 1,7 fume beaucoup moins à l'air, il bout à 127° et distille sans perdre sensiblement d'acide iodhydrique (ce qui l'avait fait considérer tout d'abord comme un hydrate défini). Mais, si ce réactif peut encore produire certaines réductions intermédiaires, il est insuffisant pour la plupart des réductions extrêmes.

Certains chimistes (voir plus loin page 45) ont utilisé, comme adjuvants, l'iodure de phosphonium et l'iodure de phosphore (dans ce dernier cas on mélange une certaine quantité de phosphore rouge avec l'acide iodhydrique avant la fermeture des tubes). BERTHELOT considère comme nuisible le premier de ces deux composés ; quant au second, il peut, dit-il, rendre de grands services, mais il ne faudrait pas croire qu'il soit préférable dans tous les cas à l'acide iodhydrique libre et très concentré.

L'emploi d'un grand excès d'acide iodhydrique par rapport au composé à réduire, permet d'éviter l'action destructrice et polymérisante de l'iode sur les matières organiques ; il est nécessaire pour cela que le métalloïde mis en liberté par la dissociation d'une partie du réactif, puisse se dissoudre dans l'excès non utilisé. La quantité de solution qui doit être employée atteint 80 à 100 fois le poids de la substance que l'on veut changer en carbure complètement saturé.

Le remplissage des tubes s'opère suivant la technique habituelle; il est bon, avant de n'y rien introduire, de chasser l'air qu'ils contiennent par un courant de gaz carbonique.

Température de réaction. — La température à laquelle on doit opérer les réactions est variable suivant les résultats que l'on se propose d'atteindre. Il est des réductions qui s'effectuent dès la température ordinaire, d'autres ont lieu à 100°, à 150°, à 200°, à 250°, etc. Ces températures doivent être déterminées pour chaque corps par une étude spéciale. Mais, lorsqu'on veut obtenir les réductions extrêmes et préparer les carbures tout à fait saturés, on doit opérer vers 275° à 280°.

Ces faits expérimentaux s'expliquent parce que l'acide iodhydrique en solution aqueuse éprouve à peine un commencement de décomposition spontanée avant 270°.

Il faut éviter, par contre, de dépasser ou d'atteindre 300°, aucun tube ne peut résister aux pressions qui se développent alors, et si par hasard l'éclatement ne se produisait pas, la pression à l'intérieur des tubes resterait telle après refroidissement que leur ouverture serait très dangereuse ⁽¹⁾.

Quant à la durée du chauffage, elle doit être de 10 à 12 heures au moins, souvent même de 24 heures.

Récolte des produits de réaction. — L'ouverture des tubes scellés est toujours une opération délicate ; elle l'est bien plus encore lorsqu'on veut recueillir les gaz qu'ils contiennent.

BERTHELOT conseille de refroidir préalablement les tubes dans un mélange de glace et de sel pour diminuer le plus possible la pression à l'intérieur ; on porte ensuite la pointe effilée

(1) BERTHELOT estime à 100 atmosphères la pression développée dans ces conditions.

dans une éprouvette remplie de mercure maintenue sur la cuve à gaz, on en brise l'extrémité par un léger choc prudemment ménagé. Si l'on a bien opéré, les gaz se dégagent régulièrement. Pour les mesurer, il faut avoir soin de tenir compte du volume restant dans le tube lorsque la pression est redevenue normale.

Pour l'analyse, on les débarrasse de l'acide iodhydrique en y faisant arriver une petite quantité d'eau, on introduit ensuite un fragment de potasse suffisant pour neutraliser l'acide iodhydrique et fixer le gaz carbonique introduit au début dans le tube.

Les liquides sont généralement constitués par une couche de carbures légers surnageant la solution d'iode dans l'acide iodhydrique. On sépare la partie légère par aspiration avec une pipette effilée.

Dans le liquide aqueux on détruit l'iode libre par l'acide sulfureux. S'il peut y avoir des bases organiques, on les met en liberté en sursaturant par la potasse; s'il peut exister des acides organiques, on neutralise l'acide iodhydrique par du carbonate de plomb, on filtre, le liquide filtré contient les acides organiques à l'état de sel de plomb,

Mécanisme des réactions. — BERTHELOT a étudié très minutieusement quel pouvait être le mécanisme des réactions d'hydrogénation produites par l'acide iodhydrique; il a d'abord établi que l'action hydrogénante des solutions très concentrées de cet acide trouvait son explication dans la thermochimie. La décomposition de l'acide iodhydrique en iode dissous et hydrogène gazeux est une réaction endothermique qui absorbe 16 calories environ si cette décomposition est produite à partir de la solution diluée; au contraire, la même réaction produite à partir d'une solution très concentrée dégage 3 c. 2. Cette quantité de chaleur vient s'ajouter à celles que peut dégager l'action de l'hydrogène sur les composés organiques.

Ces considérations suffisent à expliquer l'action réductrice que peut déjà exercer l'acide iodhydrique concentré, à la température ordinaire. Mais, lorsque ce réactif agit à température

élevée et sous pression, une autre considération doit entrer en ligne : c'est la dissociation de l'acide iodhydrique. HAUTE-
FEUILLE [73] a établi qu'il existe en vase clos, pour le système H, I et HI, un état d'équilibre déterminé par la température, et la proportion réciproque des deux constituants. LEMOINE [74] a, par la suite, étudié en détail ce phénomène.

Bien que dans les tubes scellés de BERTHELOT on ait affaire à des systèmes beaucoup plus complexes, puisque le nombre de constituants est plus élevé, on doit nécessairement admettre que la dissociation de l'acide iodhydrique se produit également. Dans ces conditions, l'hydrogène qui tend à devenir libre s'unit avec une extrême facilité aux molécules organiques ; l'hydrogène étant ainsi absorbé, une nouvelle proportion est mise en liberté et il en est ainsi jusqu'à ce que le composé qui fixe l'hydrogène en soit complètement saturé.

Pour résumer d'un mot la méthode d'hydrogénation de BERTHELOT, on pourrait dire d'elle qu'elle met en œuvre l'hydrogène naissant sous pression si ce n'est pas étendre au delà des limites permises la signification du mot hydrogène naissant déjà assez imprécise.

Applications. — Telle qu'elle est, la méthode universelle de BERTHELOT est surtout appréciable à l'analyse des composés organiques. Au sujet des applications que l'on peut en faire, ce savant s'exprime ainsi : « Les résultats que l'on peut obtenir
« par la nouvelle méthode, dans les études analytiques relatives à la constitution des matières organiques, sont à peu près
« illimités car il n'est presque aucun problème général de
« chimie organique qui ne doive attendre de cette méthode soit
« des solutions inespérées, soit tout au moins une lumière inattendue.

On a cependant formulé à l'égard de ce procédé un certain nombre de reproches ; ils sont justifiés si on veut lui demander autre chose que ce qu'elle peut donner. Il est incontestable que l'on doit considérer uniquement comme des réactions d'analyse des opérations où l'on met en œuvre 0 gr. 50 d'acide butyrique par exemple et 50 cc. de solution saturée d'acide iodhydrique ; il faut chauffer pendant 12 heures à 280° pour

obtenir une petite quantité de butane. S'il est vrai que cette réaction représente seulement un mode de formation du butane, il ne faut pas oublier cependant, que, même aujourd'hui, après la découverte pourtant si féconde des méthodes d'hydrogénation catalytique, le procédé de BERTHELOT est le seul qui permette de transformer directement un acide gras en carbure saturé.

La méthode à l'acide iodhydrique est aux réactions d'hydrogénation ce que la combustion dans l'oxygène est aux réactions d'oxydation, avec cette différence essentielle que, si l'oxydation produit des destructions profondes, l'hydrogénation par l'acide iodhydrique est impuissante à disloquer le squelette carbonné des molécules organiques ; on le retrouve sous forme d'hydrocarbure saturé et c'est à cette propriété que le procédé emprunte toute sa valeur ⁽¹⁾.

De 1867 à 1870, BERTHELOT l'a appliqué à un nombre considérable de composés organiques et a montré tout le parti que l'on pouvait en tirer.

C'est par cette méthode que fut établi le premier passage de la série aromatique à la série hydrocyclique et à la série grasse; par elle furent résolus des problèmes réputés à cette époque comme les plus difficiles : « Le changement d'un acide dans l'alcool qui renferme la même proportion de carbone », ou bien encore : « le changement d'un carbure d'hydrogène dans son homologue supérieur » ; l'acide acétique étant réduit en éthane et l'éthane étant transformé en éthane chloré, on peut obtenir l'alcool éthylique ; d'autre part, la réaction du cyanure de potassium sur l'éthane chloré fournit le nitrile propionique que l'acide iodhydrique transforme en propane.

Méthodes diverses utilisant l'acide iodhydrique. — Les résultats que l'on peut obtenir, en employant l'acide iodhydrique comme réactif hydrogénant, ne sont pas seulement d'ordre analytique.

Avant les travaux de BERTHELOT, quelques chimistes avaient

(1) Quelquefois cependant on observe des modifications du squelette carbonné de la molécule primitive. Le benzène fournit le méthylecyclopentane au lieu du cyclohexane.

déjà mis à profit les propriétés réductrices de ce composé, mais dans des conditions qui limitaient son action à un nombre de corps beaucoup plus restreint.

En 1860, LAUTEMANN [75] avait proposé l'emploi de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge comme réactif hydrogénant.

En 1862, ERLLENMEYER et WANKLYN [76] avaient montré que l'acide iodhydrique transforme la mannite en iodure d'hexyle secondaire.

Emploi de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. — L'acide iodhydrique additionné de phosphore rouge peut être employé dans des conditions très voisines de celles indiquées par BERTHELOT pour l'acide iodhydrique pur. Le phosphore rouge et l'iode constituent en présence de l'eau un système générateur d'acide iodhydrique, de telle sorte que le réactif hydrogénant se trouve régénéré au fur et à mesure de sa destruction ; il n'est plus nécessaire d'en mettre en œuvre d'aussi énormes quantités. On peut faire usage de la solution d'acide iodhydrique de densité 1,7 qui bout à 127° et dont le maniement est plus facile. Avantage plus appréciable encore, on peut introduire dans un même tube scellé, une quantité raisonnable du corps que l'on veut réduire. Mais il faut ajouter que ce procédé n'est réellement avantageux que dans les cas où la réduction ne doit pas être poussée jusqu'à son terme ultime.

Comme exemple d'application, nous indiquerons la préparation du diphénylméthane à partir de la benzophénone d'après la technique indiquée par GRÆBE [77].

On enferme, dans un tube scellé, 20 gr. de benzophénone, 4 gr.,4 de phosphore rouge et 24 gr. d'acide iodhydrique bouillant à 127°. On chauffe à 180°-200° pendant 9 heures. Le tube étant ouvert avec les précautions d'usage, on verse son contenu dans l'eau; on recueille la couche huileuse qui surnage et on la dissout dans l'éther. Cette solution éthérée est agitée avec de la soude étendue et séchée sur du chlorure de calcium. On évapore ensuite l'éther et le résidu est soumis à la distillation fractionnée. Le rendement atteint 76 %.

Emploi de l'acide iodhydrique en vase ouvert. — En vase ouvert, l'acide iodhydrique peut aussi produire des réactions d'hydrogénation, parfois même dès la température ordinaire.

On sait que lorsqu'on fait réagir l'acide iodhydrique en solution concentrée sur les alcools à fonction simple, avec ou sans l'intervention du phosphore rouge, ceux-ci sont éthérifiés et fournissent les iodures alcooliques. En règle générale, lorsqu'il existe plusieurs fonctions alcool dans une molécule, l'acide iodhydrique n'en éthérifie jamais qu'une seule, les autres sont réduites ; leur groupement fonctionnel OH est remplacé par un atome d'hydrogène. Le glycol fournit, dans ces conditions, l'iodure d'éthyle, la glycérine, l'iodure de propyle secondaire [78]. C'est en effet une particularité de cette réaction que l'iode qui reste fixé sur la molécule se porte de préférence sur un atome de carbone secondaire.

En partant de l'érythrite [79], de LUYNES a obtenu l'iodure de butyle secondaire.

L'acide glycérique a fourni à V. MEYER [80] l'acide β iodopropionique $\text{CH}_2\text{I} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, dans ce cas l'iode reste fixé sur le carbone le plus éloigné de la fonction acide.

La mannite qui a été l'un des premiers alcools polyatomiques soumis à cette réaction, fournit l'iodure d'hexyle. RASETTI [81] a montré que le produit qu'on obtient est un mélange de deux composés : l'iodo 2 hexane et l'iodo 3 hexane.

FISCHER a même pu obtenir, dans plusieurs cas, la réduction complète des fonctions alcool sans aucune fixation d'iode. L'acide trioxyglutarique $\text{COOH} - (\text{CHOH})^3 - \text{COOH}$ [82], mis à bouillir à reflux pendant 4 heures avec 10 parties d'acide iodhydrique de densité 1,7 et 1/2 partie de phosphore rouge, a fourni l'acide glutarique $\text{COOH} - (\text{CH}_2)^3 - \text{COOH}$.

Le même auteur a obtenu aussi, avec beaucoup plus de difficulté il est vrai, l'acide heptanoïque en partant de l'acide mannosécarbonique, l'acide caproïque en partant de l'acide gluconique, etc. [83].

Ces quelques exemples montrent combien l'usage de l'acide iodhydrique, comme réactif hydrogénant, peut être fécond en résultats. En variant les conditions de son emploi, on peut lui faire produire une gamme très variée de réactions réductrices, depuis celles qui sont limitées à des groupements d'atomes spéciaux, tels que la fonction alcool, jusqu'à celles qui atteignent le terme ultime de l'hydrogénation.

CHAPITRE VI.

Hydrogénations par l'hydrogène naissant (suite).

Emploi de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins.

La première application de l'hydrogène sulfuré à la réduction des composés organiques, remonte à 1838. Elle est due à LIEBIG et WÖHLER [84] qui transformèrent, par ce réactif, l'alloxane $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} - \text{CO} \\ \text{NH} - \text{CO} \end{array} \text{CO}$ en acide diallurique



En 1842, ZININ [6] étudia l'action réductrice du gaz sulfhydrique sur la nitronaphtaline et la nitrobenzine et prépara le premier la naphtylamine et l'aniline par voie synthétique : « Si, dit-il, on fait passer dans une solution alcoolique légèrement chauffée de nitronaphtalase de Laurent (nitronaphtaline α) un courant d'hydrogène sulfuré, la coloration passe du jaune clair au vert, tandis qu'on observe la formation d'un précipité cristallin de soufre ».

De la solution alcoolique ainsi traitée, ZININ réussit à extraire un composé basique cristallisé qu'il appela naphthalidam.

La même réaction, appliquée à la nitrobenzine, lui fournit une base liquide qu'il appela benzidam et qui fut identifiée la même année avec l'aniline retirée de l'indigo en 1826 par UNVERDORFEN.

En 1854, GIRARD [85] transforma, par le procédé de ZININ, l'acide picrique en acide picramique $\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^2(\text{NH}^2)\text{OH}$; la

même année, BÉCHAMP prépara l'aniline en réduisant la nitrobenzine par le fer et l'acide acétique ; la méthode de ZINX tomba ensuite dans l'oubli. Elle a été remise en honneur pendant ces trente dernières années et appliquée surtout à la réduction des dérivés polynitrés et nitrohalogénés du benzène.

La composition du réactif qui donne les meilleurs résultats a été établie par BAUMANN et FROM [86]. On doit employer l'alcool à 65° dans lequel le sulfhydrate d'ammoniaque est beaucoup plus soluble que dans l'alcool fort ; ce liquide possède en outre, des propriétés dissolvantes très étendues, vis-à-vis des composés organiques. On le sature d'abord d'ammoniaque, puis on y fait passer à refus un courant d'hydrogène sulfuré. La façon dont se comportent les composés polynitrés au contact de ce réactif a amené la constatation d'un certain nombre de faits intéressants :

En général, lorsqu'il existe plusieurs groupes nitrés $-NO^2$ sur un même noyau, un seul d'entre eux peut être réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque ; on peut chauffer pendant aussi longtemps que l'on veut l'orthodinitrobenzène, par exemple, avec ce réactif, sans obtenir autre chose que de l'orthonitroaniline [87]. Soumis au même traitement, le trinitrobenzène fournit la dinitro-aniline [88] ; le trinitrotoluène, la dinitrotoluidine [89].

Il semble nécessaire, pour que les groupements $-NO^2$ puissent être réduits par ce procédé, que la molécule sur laquelle ils sont fixés possède des propriétés électronégatives suffisamment marquées ; si, par exemple, on bloque par acétylation la fonction amine de l'orthonitraniline, le groupement $-NO^2$ devient sensible à l'action du sulfhydrate d'ammoniaque et l'on peut obtenir l'orthoamino-acétanilide.

Lorsque plusieurs groupements $-NO^2$ existent sur un même noyau et que l'un d'eux est voisin d'un chaîne latérale, c'est le groupement $-NO^2$ le plus éloigné d'elle qui se trouve réduit.

Le dinitro 2-4 toluène $C^6H^3 \begin{matrix} \nearrow CH^3 \text{ }^1 \\ \searrow NO^2 \text{ }^2 \\ \searrow NO^2 \text{ }^4 \end{matrix}$ fournit l'orthonitro paratoluidine $C^6H^3 \begin{matrix} \nearrow CH^3 \text{ }^1 \\ \searrow NO^2 \text{ }^2 \\ \searrow NH_2 \text{ }^4 \end{matrix}$ [89]. La réduction ménagée du

même composé par l'étain et l'acide chlorhydrique fournit, au

contraire, le paranitro-orthotoluidine $C^6H^3 \begin{matrix} \swarrow CH^3 \text{ }^1 \\ \text{---} NH^2 \text{ }^2 \\ \searrow NO^2 \text{ }^4 \end{matrix}$.

La présence d'une fonction acide carboxylé, $-COOH$, fixée directement sur le noyau, favorise l'action du sulfhydrate d'ammoniaque qui peut, dans ce cas, porter sur plusieurs groupes

ments $-NO^2$. L'acide dinitrobenzoïque $C^6H^3 \begin{matrix} \swarrow COOH \text{ }^1 \\ \text{---} NO^2 \text{ }^2 \\ \searrow NO^2 \text{ }^3 \end{matrix}$ four-

nit l'acide diaminobenzoïque $C^6H^3 \begin{matrix} \swarrow COOH \text{ }^1 \\ \text{---} NH^2 \text{ }^2 \\ \searrow NH^2 \text{ }^3 \end{matrix}$ [91].

L'action de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate d'ammoniaque n'est évidemment pas limitée aux seuls composés nitrés de la série aromatique ; ce réactif a reçu quelques autres applications, notamment dans le groupe de l'indigo ; d'après un brevet allemand, il convient très bien pour transformer l'isatine anilide $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow CO \\ \text{---} NH \end{matrix} C=N-C^6H^5$ en indigotine et aniline.

Certains chimistes emploient, de préférence au sulfhydrate d'ammoniaque, le sulfure de sodium Na^2S , $10H^2O$ que l'on trouve tout préparé dans le commerce. On peut, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans les solutions de ce sel, le transformer en sulfhydrate $NaSH$. Les résultats obtenus en employant l'un et l'autre de ces deux composés, en solution aqueuse ou hydro-alcoolique, sont tout à fait comparables à ceux que fournit le sulfhydrate d'ammoniaque.

On a également fait usage, pour réduire les dérivés aromatiques nitrés, du bisulfure de sodium Na^2S_2 , mais, on a constaté que ce réactif introduit, souvent, du soufre dans les composés organiques.

CHAPITRE VII.

Hydrogénations par l'hydrogène naissant (Suite).

Emploi du sodium et de l'alcool éthylique. — Emploi du sodium et de l'alcool amylique.

§ 1. — *Emploi du sodium et de l'alcool éthylique.* — Le sodium agit sur l'alcool comme sur l'eau, c'est-à-dire en se substituant à un atome d'hydrogène :



La quantité de chaleur dégagée par cette réaction (44C,7) est légèrement supérieure à celle que dégage l'action du même métal sur l'eau (43C,4).

D'après ces données thermochimiques, on pourrait croire que l'action du sodium sur l'alcool est trop violente et présente, au point de vue de ses applications possibles aux réactions d'hydrogénation, les mêmes inconvénients que l'action de ce métal sur l'eau. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi. L'alcool possède, vis-à-vis des composés organiques des propriétés dissolvantes qui favorisent sans aucun doute l'action de l'hydrogène naissant ; d'autre part, dans la majorité des cas, l'alcoolate de sodium n'exerce sur eux aucune action nuisible.

C'est BEYER [92] qui paraît avoir été le premier à faire usage du sodium et de l'alcool comme réactif hydrogénant, mais c'est LADENBURG [93] qui a généralisé son emploi et en a fixé les détails.

Ce savant remarqua, tout d'abord, qu'il est indispensable que l'alcool soit complètement exempt d'eau ; l'alcool à 96° donne déjà des résultats beaucoup moins satisfaisants que l'alcool absolu. Il paraît également essentiel d'employer la plus petite quantité possible d'alcool et de maintenir continuellement à l'ébullition le liquide au sein duquel la réaction s'opère.

Le premier succès de cette méthode fut de rendre tout à fait facile la transformation de la fonction nitrile $\text{— C} \equiv \text{N}$ en fonction amine primaire $\text{— CH}_2 \text{— NH}_2$.

Fort longtemps auparavant, MENDIUS [94] avait indiqué ce procédé d'obtention des amines primaires, mais il employait comme source d'hydrogène naissant le zinc et l'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool dilué ; les rendements obtenus étaient excessivement faibles.

Indépendamment des monoamines, LADENBURG prépara également des diamines par sa nouvelle méthode ; il obtint la pentaméthylène diamine à partir du cyanure de triméthylène $\text{CN — (CH}_2\text{)}_3 \text{— CN}$.

Une application plus importante encore fut la transformation de la pyridine en pipéridine ; nous ne saurions mieux fixer les détails de la méthode qu'en décrivant cette préparation :

Dans un ballon de 1500 cc. environ, relié à un réfrigérant à reflux, on introduit 20 gr. de pyridine, 150 gr. d'alcool absolu, et l'on chauffe le tout à l'ébullition au bain-marie. On introduit alors par fractions, mais en opérant assez rapidement, 75 gr. (quantité théorique 34 gr., 50) de sodium coupé en menus morceaux et conservé dans l'éther anhydre. Dès que la réaction devient paresseuse, ou qu'il se sépare de l'alcoolate de sodium, on ajoute une nouvelle quantité d'alcool absolu bouillant et l'on s'arrange pour conduire l'opération le plus rapidement possible. Lorsque tout le sodium a été employé, on laisse refroidir, on ajoute au mélange un volume d'eau égal au sien et l'on distille avec précaution en chauffant au bain-marie. La pipéridine qui s'est formée passe presque complètement avec l'alcool. On neutralise le distillat avec de l'acide chlorhydrique et on le soumet à une nouvelle distillation. L'évaporation à sec du résidu fournit le chlorhydrate de pipéridine avec un rendement à peu près théorique.

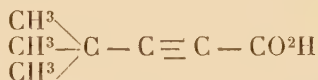
Cette méthode est applicable à l'hydrogénation de toutes les bases pyridiques ; elle a conduit LADENBURG à la préparation de la conicine (1886) par fixation de 8 atomes d'hydrogène

sur l'isoallylpyridine, réaction par laquelle fut réalisée pour la première fois la synthèse d'un alcaloïde naturel [95] ⁽¹⁾.

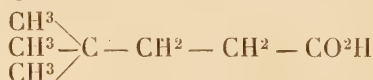
Fait assez extraordinaire, l'hydrogénation des bases quinoïdiques par cette méthode ne donne pas de résultats satisfaisants ; elle réussit mieux si on emploie comme source d'hydrogène naissant l'étain et l'acide chlorhydrique.

Certains dérivés du benzène, à l'exclusion de ce carbure lui-même, ont pu être transformés en dérivés hexahydrogénés correspondants : l'acide métaoxybenzoïque a fourni à EINHORN [96] l'acide hexahydro-métaoxybenzoïque.

Dans la série aliphatique, MOUREU et DÉLANGE [97] ont réussi à transformer les acides acétyléniques $R-C \equiv C-CO^2H$ en acides saturés correspondants ; en même temps qu'ils ont préparé un certain nombre d'acides gras déjà connus, ils ont obtenu à partir de l'acide triméthyltétrorique.



découvert par eux, un acide gras encore inconnu : l'acide $\gamma \gamma' \gamma''$ triméthylbutyrique



Le mode opératoire qu'ils ont suivi ne diffère pas sensiblement de celui que nous avons indiqué au sujet de la pipéridine ; lorsque la réaction d'hydrogénation est terminée, on évapore l'alcool, l'acide gras reste à l'état de sel de sodium dans le résidu que l'on projette par petites fractions dans l'eau distillée. La solution que l'on obtient est traitée par un excès d'acide sulfurique dilué ; on extrait par l'éther l'acide gras mis en liberté.

En 1904, BOUVEAULT et BLANC [98] ont très heureusement appliqué cette méthode d'hydrogénation à la préparation des alcools primaires $R-CH^2OH$ à partir des éthers sels $R-CO^2 C^2H^3$.

(1) Deux ans auparavant, en 1884, HANTSCH avait préparé synthétiquement la méthylbétaine de l'acide β pyridine carbonique : mais il ignorait que ce composé fût un alcaloïde naturel. La trigonelline, identique avec le composé préparé par HANTSCH, fut extraite des semences de fenugrec, en 1885, par JAHNS.

Le problème qui consiste à passer d'un acide carboxylé à l'alcool primaire correspondant n'avait reçu, avant cette époque, aucune solution pratique.

La réaction est représentée par l'équation :



La manière d'opérer diffère un peu de celle que nous avons indiquée plus haut.

On dissout une molécule d'éther sel dans 3 ou 4 fois son poids d'alcool absolu et on fait tomber cette solution par portions dans un ballon contenant 6 atomes de sodium et relié à un bon réfrigérant ascendant. La réaction est d'abord très vive, elle s'atténue beaucoup ensuite, on la termine en maintenant à l'ébullition pendant six heures au bain de chlorure de calcium. Au bout de ce temps, on active, si c'est nécessaire, la dissolution du sodium par addition d'alcool absolu ; puis, sans laisser refroidir, on ajoute de l'eau distillée en quantité suffisante pour fluidifier complètement le contenu du ballon. On entraîne ensuite à la vapeur d'eau ; l'alcool éthylique passe d'abord, puis l'alcool cherché.

Ce procédé est général et s'applique à tous les acides saturés de la série grasse, à l'exception de l'acide formique.

Traités dans les mêmes conditions, les amides $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}^2$ se transforment en alcools primaires et ammoniacque (BOUVEAULT) mais les rendements sont moins bons par suite de la formation d'une certaine quantité de l'amine $\text{R} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{NH}^2$ (GUERBET) [99].

La même méthode peut être appliquée aux éthers sels des acides bibasiques, on obtient des glycols biprimaires.

Une variante de cette méthode indiquée par MARSCHALK et NICOLAJEWSKY [100] consiste à substituer le calcium au sodium. Il est bon dans ce cas de dissoudre dans l'alcool absolu une petite quantité de gaz ammoniac (Dony) [101] qui favorise beaucoup la dissolution du métal par suite de la formation intermédiaire d'amidure de calcium.

BRETEAU [102], qui a appliqué cette méthode à la préparation du tétrahydure de phénanthrène, a constaté qu'elle présente, dans ce cas particulier, l'avantage d'être plus rapide et de donner un produit plus pur que la méthode au sodium.

§ 2. — *Emploi du sodium et de l'alcool amylique.* — L'action hydrogénante de l'alcool amylique bouillant, sur lequel on fait réagir le sodium, est encore plus marquée que celle de l'alcool éthylique employé dans les mêmes conditions. Ce résultat

n'a rien de surprenant, car la température d'ébullition de l'alcool amylique dépasse de plus de 50° celle de l'alcool éthylique.

L'alcool amylique commercial est un mélange d'isomères, ce qui, d'ailleurs, est sans importance dans le cas présent ; mais en outre, il arrive parfois qu'il contienne comme impureté des bases pyridiques ; BAMBERGER et EINHORN [103], qui ont institué la méthode d'hydrogénation par l'alcool amylique et le sodium, ont pu extraire jusqu'à 1 gr. $\frac{0}{100}$ de bases organiques de certains alcools commerciaux. A la température d'ébullition de l'alcool amylique, l'amylate de sodium résinifie les composés pyridiques ; il est donc nécessaire de purifier le produit dont on veut faire usage.

Pour cela, on l'agite à plusieurs reprises avec l'acide sulfurique étendu, on le lave ensuite à l'eau distillée et on le rectifie sur de la chaux vive mélangée de carbure de calcium.

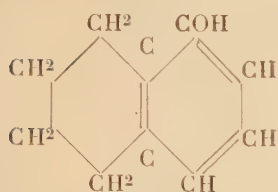
Le mode opératoire le plus convenable pour effectuer une réaction d'hydrogénation au moyen de l'alcool amylique et du sodium, est un peu différent de celui qui réussit avec l'alcool éthylique. Le produit à hydrogéner est dissous dans 10 à 15 fois son poids d'alcool amylique bien exempt d'eau. Cette solution est portée à l'ébullition, on la verse, lentement et en une seule fois, sur la quantité totale de sodium mise en œuvre (deux fois la quantité théorique). On maintient l'ébullition à reflux jusqu'à disparition complète du métal qu'on emploie sous forme de mince ruban.

Souvent, lorsqu'on opère en ajoutant peu à peu le métal alcalin dans la solution amylique bouillante, les rendements sont considérablement diminués.

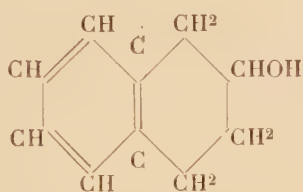
Les dérivés de la naphthaline, soumis à ce procédé d'hydrogénation, fixent seulement quatre atomes d'hydrogène. Si l'on veut pousser l'hydrogénation plus loin, il est nécessaire de s'adresser aux méthodes catalytiques. (Voir page 115).

Particularité fort intéressante, les dérivés α et β ne se comportent pas de la même façon vis-à-vis du réactif alcool amylique-sodium. Les dérivés α fixent quatre atomes d'hydrogène sur celui des deux noyaux qui ne porte pas de substitution ; l' α naphtol conserve sa fonction phénol, l' α naphtylamine sa fonction amine phénolique.

Au contraire, les dérivés β fixent quatre atomes d'hydrogène sur le noyau substitué ; la fonction phénol du naphtol β est transformée en fonction alcool secondaire, la fonction amine phénolique de la naphtylamine β en fonction amine hydrocyclique [107] (1).



Produit d'hydrogénation
du naphtol α .



Produit d'hydrogénation
du naphtol β .

La séparation des produits hydrogénés dissous dans l'alcool amylique peut, à cause du point d'ébullition relativement élevé de ce solvant, présenter quelques difficultés. Si le produit de la réaction est un acide, l'extraction en est facile : on verse le mélange dans l'eau, le sel de sodium s'y dissout et l'on sépare sa solution aqueuse de l'alcool amylique ; si au contraire le produit est une base, on sépare la solution aqueuse alcaline provenant du traitement par l'eau et on agite la liqueur amylique avec un acide dilué qui retient la base à l'état de sel ; si enfin le produit est un corps neutre, la liqueur amylique lavée plusieurs fois à l'eau est séchée et le solvant est éliminé par distillation sous pression réduite.

Dans la série du benzène, cette méthode conduit à des résultats encore plus nets que dans la série du naphthalène.

MARKOWNIKOFF [105], après avoir essayé sans succès plusieurs procédés, est parvenu à préparer d'une façon régulière l'acide hexahydrobenzoïque en employant l'alcool amylique et le sodium. Jusqu'à la découverte des organo-magnésiens mixtes cette méthode est restée la seule qui permit d'obtenir ce composé.

Les carbures polyacétyléniques, formés par pyrogénéation :

(1) La naphtylamine β fournit aussi une petite quantité du dérivé hydrogéné sur le noyau non substitué.

naphtalène, anthracène, phénanthrène, acénaphtène, rétène, ont fourni à BAMBERGER et LODTER [106] le dihydronaphtalène, le tétrahydronaphtalène, le dihydroanthracène, le tétrahydrophénanthrène, le tétrahydroacénaphtène, le tétrahydro-rétène.

Cette méthode comporte quelques inconvénients. L'amy-
late de sodium, à la température où l'on opère, ne reste pas
toujours sans action sur les composés que l'on veut hydro-
géner ou sur leur produit d'hydrogénation. L'acide salicylique,
par exemple, est bien transformé en acide hexahydrosalicyli-
que ; mais, ce composé subit une oxydation, sa chaîne fermée
est ouverte et l'on obtient comme produit final, l'acide pimel-
lique $\text{COOH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$.

De même, il n'est pas possible d'hydrogéner des molé-
cules fragiles, par cette méthode, car elles sont partielle-
ment détruites. Lorsqu'on s'adresse, par exemple, à des déri-
vés du benzène portant une chaîne latérale sur laquelle est
fixé une fonction amine (acides benzylamino-carbonique), l'azote
est presque toujours détaché sous forme d'une amine plus sim-
ple (EINHORN) [107].

Le caractère essentiel de la méthode de BAMBERGER, c'est de
faire réagir l'hydrogène naissant à une température relative-
ment élevée ; elle a permis de réaliser d'une manière beaucoup
plus pratique des réactions que l'acide iodhydrique réagissant
sous pression avait seul pu produire ; mais elle n'est appli-
cable qu'à des molécules robustes sur lesquelles l'amy-
late de sodium est sans action à la température où l'on opère.

La méthode de LADENBURG et celle de BAMBERGER, si voisines
l'une de l'autre, peuvent être considérées comme représentant
deux degrés d'une seule et même méthode ; la première plus
douce convient à l'hydrogénation du noyau pyridique, la deu-
xième plus énergique convient à l'hydrogénation des noyaux
carbonés stables. Il devait naturellement venir à l'esprit des
chimistes de chercher s'il ne serait pas possible d'instituer un
troisième degré, en employant un alcool dont le point d'ébulli-
tion serait plus élevé encore que celui de l'alcool amylique.

MARKOWNIKOFF, lors de ses recherches sur la préparation de
l'acide hexahydrobenzoïque, tenta quelques essais avec l'alcool

octylique secondaire, que la distillation sèche du savon de ricin fournit facilement; les résultats qu'il obtint furent peu encourageants.

Les raisons de cet insuccès ont été mises en évidence par GUERBET [108], qui a montré que les alcoolates alcalins réagissent à température élevée sur les alcools dont ils dérivent, en donnant des alcools condensés.

L'alcool octylique secondaire fournit ainsi les alcools di et trioctylique.

CHAPITRE VIII.

Méthodes d'hydrogénation de Cannizzaro et de Piria.

Pour terminer l'exposé des méthodes relatives à l'emploi de l'hydrogène naissant, nous dirons quelques mots d'une réaction par laquelle les composés organiques sont à la fois oxydés et hydrogénés ; elle est due à CANNIZZARO [109] et amena en 1853 la découverte des alcools de la série aromatique. Nous rapprocherons de cette réaction la méthode de PIRIA [110], concernant la préparation des aldéhydes, dont nous n'avons pas voulu faire un groupe particulier.

Méthode de Cannizzaro. — En faisant réagir, sur l'aldéhyde benzoïque, une solution alcoolique de potasse, CANNIZZARO a montré que l'action de ce réactif conduisait, pour une part, à un produit d'hydrogénation de l'aldéhyde benzoïque qu'il identifia comme alcool (l'alcool benzylique), et, pour une autre part, à un produit d'oxydation de ce même aldéhyde, l'acide benzoïque.

L'équation qui rend compte de cette réaction est la suivante :



Il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que l'hydrogène nécessaire à la formation de l'alcool benzylique est fourni en partie par la potasse et en partie par l'aldéhyde benzoïque lui-même.

D'après TITSCHENKO [111], il paraît vraisemblable que la potasse agit d'abord en condensant et isomérisant deux molécules d'aldéhyde pour donner une molécule d'éther sel :



La potasse saponifie ensuite l'éther sel formé. On a pu saisir ce terme intermédiaire, dans quelques cas, en employant, à la place de la solution alcoolique de potasse, l'alcoolate d'aluminium.

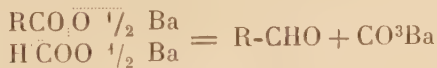
Cette réaction appliquée par CANNIZZARO aux aldéhydes aromatiques connues à cette époque, amena la découverte des alcools toluylque et anisique.

Il n'y a pas très longtemps, on considérait encore la méthode de CANNIZZARO comme le procédé le plus convenable pour passer d'un aldéhyde aromatique à l'alcool primaire correspondant. C'est qu'en effet, les aldéhydes aromatiques, traités par les autres méthodes d'hydrogénation, fournissent, comme produit principal, des glycols biprimaires formés avec doublement de la molécule aldéhydique. Ce n'est que tout récemment que VAVON [112] a réussi à tourner cette difficulté en appliquant à l'hydrogénation des aldéhydes aromatiques la méthode d'hydrogénation de FOKIN-WILLSTETER (voir page 143).

Méthode de Piria. — La méthode de PIRIA permet de passer d'un acide carboxylé $\text{R}-\text{COOH}$ à l'aldéhyde correspondant $\text{R}-\text{CHO}$.

On emploie comme agent hydrogénant le formiate de baryum que l'on chauffe à sec avec le sel de baryum de l'acide à transformer en aldéhyde.

Le schéma de la réaction est le suivant :



Pour effectuer l'opération, on mélange intimement les deux sels en en faisant une pâte avec de l'eau. Il paraît avantageux d'employer un excès de formiate de baryum (1/5 environ en

plus de la quantité théorique). Cette pâte est desséchée avec soin ; on l'introduit ensuite, par petites quantités à la fois (50gr.), dans une cornue de verre que l'on chauffe à feu nu. Il est nécessaire de ne pas opérer sur une trop grande quantité à la fois ; la masse conduit mal la chaleur et la surchauffe des parties en contact avec les parois de la cornue peut amener la formation de matières goudronneuses. Dans l'industrie, on évite cet inconvénient en opérant dans des cornues en fer où le mélange des deux sels est continuellement brassé par un agitateur mécanique.

On purifie l'aldéhyde obtenu en la combinant au bisulfite de sodium.

Les sels de calcium peuvent aussi être employés, mais ils donnent des résultats moins satisfaisants ; l'aldéhyde obtenu est souillé d'une plus grande quantité de l'acétone $R - CO - R$ qui prend toujours naissance par réaction sur lui-même du sel de baryum de l'acide $R-COOH$.

CHAPITRE IX.

Hydrogène naissant et thermochimie.

Nous avons limité l'exposé des méthodes d'hydrogénation par l'hydrogène naissant à celles qui présentent une certaine généralité. Leur nombre est déjà considérable.

Malgré la classification que nous avons déjà essayé de donner, l'ensemble de ces méthodes paraît plutôt constituer une longue suite de procédés empiriques qu'une série d'applications raisonnées d'un même principe. Par leur nombre et leur variété, elles constituent cependant un arsenal fort riche qui permet d'atteindre toute une série de nuances et de gradations.

L'hydrogène capable de produire un nombre de réactions aussi variées doit-il cette propriété remarquable à un état particulier dans lequel il se trouverait au moment où il prend naissance ? S'il en est ainsi, les nombreux degrés que l'on peut atteindre dans la réduction et l'hydrogénation des composés organiques, devraient faire admettre que cet état particulier, par lequel passe l'hydrogène, présente un grand nombre de modalités.

Pour les chimistes, qui considèrent l'hydrogène naissant comme de l'hydrogène à l'état atomique, l'explication est simple : l'hydrogène possède une activité plus ou moins grande suivant la vitesse avec laquelle il passe de l'état atomique actif à l'état moléculaire inactif.

D'autres auteurs croient préférable de chercher l'explication des faits ailleurs que dans un état particulier dont l'existence réelle n'a pu encore être vérifiée.

BERTHELOT a voulu trouver cette explication dans la thermo-
chimie. Pour lui, l'hydrogène naissant est de l'hydrogène con-
voyé par de l'énergie, et ses différences d'activité chimique
sont liées aux quantités de chaleur plus ou moins grandes
dégagées par les réactions qui lui donnent naissance.

Cette explication est assez séduisante ; nous allons voir qu'il
est certains cas où elle permet d'interpréter rationnelle-
ment les faits.

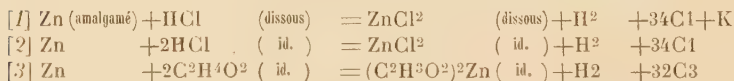
En étudiant les méthodes d'hydrogénation par le zinc et
l'eau en présence d'un acide, nous avons vu que l'on pouvait,
par l'intermédiaire de ce métal, produire des hydrogénations
plus ou moins complètes suivant les conditions de son emploi.
Nous avons distingué trois réactifs d'activité décroissante :

Zinc amalgamé et acide chlorhydrique étendu ;

Zinc et acide chlorhydrique étendu ;

Zinc et acide acétique étendu (page 15).

Au point de vue thermochimique, les trois équations qui re-
présentent dans chaque cas la réaction productrice d'hydrogène
se classent dans le même ordre.



REGNAULT [60]* a montré, en effet, que l'amalgame de zinc
est formé avec absorption de chaleur et que le zinc, pris à l'état
d'amalgame, est plus électropositif que le même métal pris à
l'état libre. Il s'en suit que la réaction [1] est plus exothermi-
que que la réaction [2] d'une certaine quantité de chaleur ci-
dessus désignée par la lettre K (la chaleur de combinaison du
zinc et du mercure n'a pas été déterminée).

Nous voyons, d'autre part, que la réaction [3] dégage moins
de chaleur que la réaction [2].

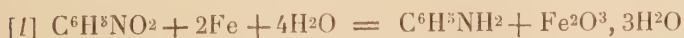
Bien que les différences ne soient pas très grandes, la thermo-
chimie permet bien, dans le cas présent, de donner une expli-
cation logique des faits ; les divers degrés d'activité de l'hydro-
gène naissant paraissent être liés aux quantités de chaleur
dégagées par les réactions génératrices.

Mais il n'est pas difficile, de trouver des réactions pour lesquelles les résultats obtenus s'accordent beaucoup moins bien avec les données thermochimiques. Nous avons vu, par exemple, que l'amalgame de sodium permet d'obtenir des sucres aldéhydiques, glucoses, arabinoses, etc. (voir page 19), lorsqu'on le fait réagir, en liqueur acide, sur les lactones des acides gluconiques, arabiniques, etc. L'hydrogénation, qui pourrait être poussée plus loin, s'arrête à ce terme et cependant la quantité de chaleur dégagée par la réaction productrice d'hydrogène est très grande :

La chaleur de formation de la soude, à partir du sodium et de l'eau, dégage, pour 2 NaOH.....	155 c. 9
A cette quantité, il faut ajouter la chaleur de neutralisation par l'acide sulfurique étendu.....	31 c. 7
Soit au total.....	187 c. 6

pour la mise en liberté d'une molécule d'hydrogène H^2 . Au contraire, si la même réaction est produite en milieu alcalin (page 27), la quantité de chaleur dégagée par la neutralisation de la soude n'entre plus en compte et cependant, l'hydrogénation du composé organique est poussée plus loin : elle va jusqu'au terme sorbite, arabite, etc. ; le sucre aldéhydique intermédiairement formé se combine à la soude et, sous cette forme, il est sensible à l'action de l'hydrogène naissant. On voit par là, que la quantité de chaleur dégagée par un système chimique producteur d'hydrogène n'est pas le seul facteur qui détermine l'activité chimique de ce corps simple

Il serait possible de multiplier beaucoup les exemples ; nous nous contenterons d'en citer seulement un autre dont l'étude thermochimique nous a paru présenter un intérêt particulier : c'est celui de la transformation de la nitrobenzine en aniline, d'après la méthode de BÉCHAMP modifiée (page 10). Nous avons vu que l'équation qui rend compte de cette réaction est la suivante :



Le calcul de la quantité de chaleur mise en jeu est facile.

La chaleur de combustion moléculaire de la nitrobenzine est de 733 c. 2.

La chaleur de combustion moléculaire de l'aniline est de 818 c. 0.

La chaleur de formation d'une molécule de sexqui-oxyde de fer hydraté à partir du système $2\text{Fe} + 3\text{O} + 3\text{H}^2\text{O}$ est de 191 C. 2.

La chaleur de formation ou de décomposition d'une molécule d'eau liquide est de +69 C. ou — 69 C.

Ces données permettent d'établir que la quantité de chaleur dégagée par la réaction précédente est seulement de + 37 C. 4.

Pour qu'elle se produise, il est nécessaire de l'amorcer en ajoutant une petite quantité d'acide chlorhydrique au mélange des composés mis à réagir ($\frac{1}{40}$ de la quantité qui serait nécessaire pour transformer l'oxyde de fer hydraté en perchlorure), mais c'est bien la réaction [1] qui rend compte des faits.

La réaction que donnerait l'hydrogène gazeux avec la nitrobenzine :



est beaucoup plus exothermique; elle dégagerait + 123 C.

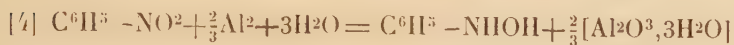
Etudions, maintenant, la réduction de la nitrobenzine par l'amalgame d'aluminium et l'eau.

L'amalgame d'aluminium constitue un couple électrique et, comme nous le savons, c'est là une circonstance favorable pour pousser les réactions d'hydrogénation jusqu'à un terme avancé (couples Zn-Hg, Zn-Cu). Si la réaction de l'amalgame d'aluminium et de l'eau sur la nitrobenzine donnait naissance à de l'aniline, elle devrait s'écrire :



La quantité de chaleur que dégagerait cette réaction est considérable : elle atteint 239 C. Nous avons vu que la même réduction, produite au moyen du fer, dégage seulement 37 C. 4, soit à peu près 202 C. en moins. Cette différence est exactement celle qui existe entre la chaleur de formation de l'hydrate d'alumine $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ et celle de l'hydrate de sexquioxyde de fer à partir du métal, de l'oxygène et de l'eau.

Présence d'un couple électrique, dégagement de chaleur considérable dépassant de beaucoup celui qui se produirait, si la même réaction pouvait être réalisée par l'action directe de l'hydrogène (réaction [2]), sont deux conditions qui constitueraient un excellent argument pour expliquer l'activité chimique de l'hydrogène naissant. Nous savons, cependant, que la réduction de la nitrobenzine par l'amalgame d'aluminium et l'eau s'arrête au terme phénylhydroxylamine, d'après l'équation :



La chaleur de combustion de la phénylhydroxylamine n'ayant pas été déterminée, il n'est pas possible de calculer la quantité de chaleur mise en jeu par cette réaction ; mais il est de toute évidence que cette quantité est inférieure à celle que dégage la réaction [3].

Si la réduction s'arrête au terme phénylhydroxylamine, ce n'est pas parce que l'on emploie une quantité limitée de réactif. Dans la pratique, on fait réagir un poids d'aluminium amalgamé à peu près égal à celui de la nitrobenzine à réduire, c'est-à-dire plus de trois fois la quantité qui serait théoriquement nécessaire.

L'hypothèse, par laquelle on essaie d'établir une relation de cause à effet, entre la quantité d'énergie libérée par les réactions productrices d'hydrogène et l'activité chimique de l'hydrogène naissant est parfois en contradiction avec les faits ; malgré son imprécision, la théorie, d'après laquelle l'hydrogène existe sous une forme instable et chimiquement active, qu'il prend en passant de l'état combiné à l'état libre, paraît bien correspondre à quelque chose de réel.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE DE LA PREMIÈRE PARTIE.

- (1) A.-W. HOFFMANN, *Annalen d. ch. und pharm.*, LV, p. 201 (1845). — (2) M. BERTHELOT, *Ann. de chim. et de phys.* (3), LIII, p. 118 (1858). — (3) M. BERTHELOT, *Revue des cours scientifiques. Cours de ch. org. du coll. de France* (1865). — (4) M. BERTHELOT, *Traité de mécanique chimique*, T. II, p. 457. (Dunod, édit., Paris, 1879). — (5) H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *C. R. Ac. des sc.*, LXX, p. 20 et 550 (1870). — (6) A. VILLIERS, *C. R. Ac. des sc.*, CXX, p. 97 et 149 (1895). — (7) ZININ, *J. f. prakt. chem.*, XXVII, p. 149 (1842). — (8) BÉCHAMP, *Ann. chim. et phys.*, (3), XLII, p. 186 (1854). — (9) *Brevet all.* 67618 (1892). — (10) BAMBERGER, *Berichte d. d. Gesell.*, XXVII, p. 1548 (1894). — (11) KOCK, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XX p. 1567 (1887). — (12) BAMBERGER, *Berichte d. d. ch. Gesell.* XXXV, p. 3697 (1902). — (13) STRAUSS, *Lieb. Ann. d. chem.* CCCXLII, p. 201, 238, 249 (1905). — (14) E. FISCHER, *Berichte d. d. ch. Gesell.* XXI, p. 94 (1889). — (15) E. FISCHER, *Lieb. Ann. d. chem.* XCCIX, p. 308 (1879). — (16) STÖRMER et LEPEL, *Berichte d. d. chem. Gesell.* XXIX, p. 2120 (1896). — (17) CURTIUS et FRANZEN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXIV, p. 558 (1901). — (18) CLEMMENSEN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XLVI, p. 1837 (1913). — (19) ROUSSIN, *C. R. de l'Ac. des sc.*, LII, p. 797 (1861). — (20) HINSBERG, *Lieb. Ann. d. chem.* CCCV, p. 278 (1899). — (21) O. et G. FISCHER, *Berichte d. d. Gesell.*, XXVIII, p. 879, 1337 (1895). — (22) ANSCHÜTZ et HEUSLER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XIX, p. 261, (1886). — (23) LIMPRICHT, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XI, p. 40 (1878). — (24) PINOW *J. f. prakt. chem.*, LXIII, p. 352 (1901). — (25) LIEBERMANN et GIMBEL, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XX, p. 1854, (1887). — (26) M. BERTHELOT, *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXXXVIII, p. 1108 (1879). — (27) E. FISCHER, *Berichte, d. d.*

ch. Gesell., XXIII, p. 273 (1890). — (28) GOLDSCHMITH, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XX, p. 728 (1887). — (29) W. WISLIGENUS, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXVII, p. 858 (1894). — (30) MERLING, *Lieb. Ann. d. ch.*, CCLXXVIII, p. 28 (1893). — (31) NIETSKI, *Lieb. Ann. d. ch.*, CCXV, p. 127 (1882). — (32) VON PECHMANN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXVIII, p. 1847, 2380, (1895). — (33) SCHÖNBEIN, *J. f. prakt. chem.*, LXI, p. 193 (1852). — (34) SCHÜTZENBERGER, *Bull. Soc. chim.* (2), XII, p. 123 (1869). — (35) BERNTHSEN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XIV, p. 438 (1881). — (36) MOISSAN, *C. R. de l'Ac. des Sc.*, CXXXV, p. 647, (1902). — (37) BERNTHSEN et BALZEN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXIII, p. 126 (1900). — (38) *Brevet all.* 112.483 (1910). — (39) *Brevet all.* 206.426 (1909). — (40) GRANDMOUGIN, *J. f. prakt. chem.*, LXXXI, p. 137, (1907). — (41) BAUMANN, SCHWARTZ, SUNDER et THESMAR, *Revue des matières colorantes*, IX, p. 1 (1905). — (42) PRUD'HOMME, *Bull. Soc. chim.* (3), XXXIII, p. 129 (1905). — (43) BERNTHSEN et BALZEN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXVIII, p. 1049 à 1080 (1905). — (44) FRIEDEL et SYLVA, *Bull. Soc. chim.* (2), XIX, p. 289 (1873). — (45) KILIANI, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, p. 1234 (1887). — (46) *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXV, R. 993 (1892). — (47) BEYER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XI, p. 644 (1879). — (48) *Brevet all.* 90.722 (1896). — (49) HINSBERG et KÖNIG, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXVIII, p. 2947 (1895). — (50) NÆLTING et E. FOURNEAUX, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXX, p. 2934 (1897). — (51) TUST, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXVII, p. 70 (1904). — (52) CLAISEN et SCHWADEL, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XII, p. 353, 1946 (1879). — (53) BAMBERGER et DEMUTH, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXIV, p. 1330 (1901). — (54) WITT, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XVIII, p. 2912 (1885). — (55) CAILLETET, *C. R. de l'Ac. des sc.*, XLIV, p. 1251 (1857). — (56) TISSIER, *C. R. de l'Ac. des sc.*, XLIX, p. 54 (1859), LI, p. 833 (1860). — (57) CAILLETET, *C. R. de l'Ac. des sc.*, LI, p. 952 (1860). — (58) WISLIGENUS et KAUFMANN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXVIII, p. 1325 (1895). — (59) COHEN et ORMANDY, *J. of the chem. soc. London*, LVII, p. 811 (1890). — (60) REGNAULT, *C. R. de l'Ac. des sc.*, LI, p. 778 (1860), LII, p. 533 (1861). — (61) TISSIER, *C. R. de l'Ac. des sc.*, LI, p. 833, (1860). — (62) HENLE, *Lieb. Ann. d. ch.*,

CCCXLVIII, p. 16 (1906). — (63) MARQUIS, *Ann. de chim. et phys.*, (8), IV, p. 265 (1905). — (64) WISLICENUS, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXIX, p. 494 (1896). — (65) BOUVEAULT et WAHL, *C. R. de l'Ac. des sc.*, CXXXIV, p. 1145, 1226 (1902). — (66) et (67) GLADSTONE et TRIBE, *Chemical News*, XXVIII, p. 103, 180, 377 (1872) ; XXVIII, p. 323 (1873). — (68) STRAUSS, *Lieb. Ann. d. ch.*, CCCXLII, p. 260 (1905). — (69) CHARRON, *C. R. de l'Ac. des sc.*, CXXVIII, p. 736 (1899). — (70) GRIGNARD et TISSIER, *C. R. de l'Ac. des sc.*, CXXXII, p. 835, (1901). — (71) M. BERTHELOT, *Les carbures d'hydrogène, 1851-1901. Recherches expérimentales.* — Paris, Gauthier-Villars, éd. (1901). — (72) M. BERTHELOT, *Ann. de chim. et phys.*, (4), XX, p. 392 à 537 (1870). — (73) HAUTEFEUILLE, *Bull. Soc. chim.* (2), VII, p. 203 (1867). — (74) LEMOINE, *C. R. de l'Ac. des sc.*, LXXX, p. 792 (1875) ; LXXXV, p. 34, 144 (1877). — (75) LAUTEMANN, *Lieb. Ann. d. chem.*, CXIII, p. 217 (1860). — (76) WANKLYN et ERLÉNMEYER, *Ann. de chim. et de phys.*, (3), LXV, p. 364 (1862). — (77) GRÖBE, *Lieb. Ann. d. ch.*, CLXIII, (1872) ; *Berichte d. d. ch. Gesell.*, VII, p. 1624 (1874). — (78) ERLÉNMEYER, *Lieb. Ann. d. chem.*, CXXVI, p. 305 (1863). — (79) DE LUYNES, *Bull. Soc. chim. nouv. série.* II, p. 3 (1864). — (80) V. MEYER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XIX, p. 3295 (1886). — (81) RAISSETTI, *Bull. Soc. chim.* (3), XXXIII, p. 691 (1905). — (82) E. FISCHER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXIV, p. 1844 (1891). — (83) E. FISCHER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXII, p. 373 (1889). — (84) LIEBIG et WÖHLER, *Ann. d. chem. und pharm.* p. 276 (1838). — (85) GIRARD, *C. R. de l'Ac. des sc.*, XXXVI, p. 421 (1854). — (86) BAUMANN et FROMM, *Berichte d. d. Gesell.*, XXVIII, p. 908 (1895). — (87) TURNER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXV, p. 987 (1892). — (88) BADER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXIV, p. 1654 (1891). — (89) BEILSTEIN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XIII, p. 243 (1880). — (90) ANSCHÜTZ et HEUSLER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XIX, p. 2.169 (1886). — (91) MÖHLER, *Bull. Soc. chim.*, (3), III, p. 414 (1890). — (92) BEYER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XII, p. 429 (1881). — (93) LADENBURG, *Berichte d. d. Gesell.*, XXVII, p. 78 (1874). — (94) MENDIUS, *Lieb. Ann. d. chem.*, CXXI, p. 129 (1862). — (95) LADENBURG, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XIX, p. 2578 (1886). — (96) EINHORN, *Berichte*

d. d. ch. Gesell., XXVIII, Ref. p. 694 (1894). — (97) MOUREAU et DELANGE, *Bull. Soc. chim.*, (3), XXIX, p. 648 (1903). — (98) BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. chim.*, (3), XXXI p. 666 (1904). — (99) GUERBET, *Bull. Soc. chim.*, (3), XXI, p. 778 (1899). — (100) MARCHALSK et NICOLAJEWSKI, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XLIII, p. 1700 (1910). — (101) DOBY, *Zeitch. f. anorg. chem.*, XXXV, p. 93 à 105 (1903). — (102) BRETEAU, *thèse D^r ès-sciences, Paris, 1911*. — (103) BAMBERGER et EINHORN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXX, p. 224 (1897). — (104) BAMBERGER et divers collaborateurs, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXI, p. 850, 1786 (1888). — XXII, p. 944, 951 (1889). — XXXIII, p. 215 (1890). — (105) MARKOWNIKOW, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XX, p. 3073 (1887). — (107) EINHORN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXIX, p. 591 (1896). — (108) GUERBET, *Bull. Soc. chim.*, (3), XXI, p. 487. — XXV, p. 100. — XXVII, p. 578, 715, 1034. — (109) CANNIZZARO, *Ann. d. ch. und. pharm.*, p. 129 (1853); CANNIZZARO et BERTAGNINI, *ibid.*, XCVIII, p. 190 (1856). — (110) PIRIA, *Ann. d. ch. und pharm.*, C, p. 104 (1856). — (111) TITSHENKO, *J. Soc. chim. et phys. russe*, XXXIII, p. 260, (1901). — (112) VAVON, *Thèse D^r ès-sciences, Paris, 1913*.

DEUXIÈME PARTIE.

Méthode d'hydrogénation par électrolyse (Electroréduction).

Généralités. — Décomposition de l'eau par électrolyse. Phénomènes de surtension.

Dans les chapitres précédents, nous avons indiqué les propriétés remarquables des couples métalliques zinc-cuivre, zinc-mercure, aluminium-mercure.

L'aluminium et le zinc, employés seuls, ne décomposent pas l'eau à froid ; ces mêmes métaux, associés à un autre métal moins électropositif qu'eux, retrouvent l'activité chimique qui paraissait leur faire défaut. On admet qu'il s'établit un courant électrique qui va du métal le plus électropositif au métal qui l'est le moins ; l'eau est décomposée en ses éléments ; l'oxygène se porte sur le métal qui joue le rôle de pôle positif et se combine avec lui ; l'hydrogène se porte sur le métal qui joue le rôle de pôle négatif, il se dégage, ou réagit sur les composés en présence desquels il se trouve.

Les méthodes d'hydrogénation que nous allons étudier maintenant utilisent l'hydrogène que l'on obtient en décomposant l'eau au moyen d'un courant électrique. Cet hydrogène réagit au moment même où il est libéré, c'est-à-dire sous sa forme naissante.

Il ne paraît pas exister de différence essentielle entre les réductions électrochimiques et les réductions simplement chimiques. Pour décomposer l'eau en ses éléments, il est nécessaire de dépenser une certaine quantité d'énergie ; cette énergie peut être empruntée à une réaction chimique d'oxydation produite aux dépens même de l'oxygène de l'eau, elle peut être empruntée également à une source extérieure. Dans le cas de l'électrolyse, cette source d'énergie est un électromoteur ; si celui-ci est une pile, il transforme en énergie électrique l'énergie dégagée par une réaction chimique ; de telle sorte que le courant ne sert, en somme, qu'à séparer deux réactions dont l'une est produite aux dépens de l'énergie mise en liberté par l'autre.

Nous verrons plus loin qu'il est possible, au moyen de dispositifs appropriés, de séparer une cuve électrolytique en deux compartiments, l'un anodique, l'autre cathodique, sans interrompre le passage du courant. Il est facile, dans ces conditions, de faire réagir l'hydrogène naissant sur un composé chimique en l'absence de tout autre composé étranger, à l'exception de ceux qui constituent le bain électrolytique lui-même.

Décomposition directe de l'eau par électrolyse. — La décomposition électrolytique de l'eau a fait l'objet de nombreuses recherches physico-chimiques, dont les résultats ont permis d'établir un certain nombre de faits précis. Nous rappellerons rapidement ceux qui présentent un certain intérêt pour la compréhension des phénomènes d'électroréduction.

On sait que l'eau pure est un non-électrolyte ; il est nécessaire, pour la rendre conductrice, d'y dissoudre soit un acide, soit une base, soit un sel ; ces composés subissent, en se dissolvant, une dissociation partielle en ions électronégatifs et électropositifs, et ce sont ces ions qui transportent le courant.

On a longtemps supposé que les ions, après s'être déchargés sur les électrodes, provoquaient la décomposition de l'eau par suite d'une réaction secondaire. Pour des raisons dont l'exposé ne saurait trouver place ici, cette croyance est aujourd'hui abandonnée. On admet que, dans l'électrolyse, il peut se pro-

duire une décomposition primaire de l'eau ; le passage du courant et la séparation aux électrodes sont deux phénomènes entre lesquels il n'existe nullement une relation aussi étroite qu'on l'a cru tout d'abord. « Les ions qui prennent la plus grande part à la conductibilité ne sont pas forcément ceux qui sont libérés aux électrodes ; les ions qui n'auront joué qu'un rôle à peine mesurable dans la conductibilité, pourront être libérés d'abord si leur mise en liberté exige moins de travail » (1).

Parmi les faits invoqués à l'appui de cette opinion, il en est un qui semble assez probant : lorsqu'on électrolyse, dans des conditions identiques de concentration moléculaire, température, etc., des solutions d'acides oxygénés, sulfurique, nitrique, phosphorique, monochloracétique, etc., ou de bases alcalines, potasse, soude, ammoniaque ; on constate que la différence de potentiel nécessaire pour provoquer un dégagement régulier d'oxygène et d'hydrogène aux électrodes, est toujours la même, quel que soit l'électrolyte dissous. Sa valeur est de 1 volt 7 environ, lorsqu'on emploie des électrodes de platine poli pour électrolyser des solutions de concentration normale.

On s'est appuyé sur ce fait pour conclure que le composé électrolysé, dans ces diverses expériences, est l'eau ; on admet que les électrolytes dissous servent seulement à conduire le courant.

Si l'électrolyte en solution, au lieu d'être un acide oxygéné ou une base alcaline, est un sel alcalin (SO_4Na_2 , NO_3K , etc.), la différence de potentiel nécessaire, pour obtenir le dégagement d'oxygène et d'hydrogène, est plus élevée (2 v. 2), mais elle reste encore constante quel que soit le sel (2).

La décomposition primaire de l'eau par électrolyse est un phénomène d'une très grande importance au point de vue de la réalisation des réactions d'hydrogénation.

Supposons, en effet, que l'on désire hydrogéner un composé

(1) Traité d'électro-chimie de Max LEBLANC, traduit de l'allemand par C. MARIE, p. 294, C. Naud. éd., Paris, 1904.

(2) L'électrolyse des hydracides HCl , HBr , HI et de leurs sels alcalins se produit avec une différence de potentiel inférieure à celle qui est nécessaire pour décomposer l'eau (préparation électrolytique du chlore et de la soude).

organique en solution neutre. On emploiera, comme bain électrolytique, une solution d'un sel alcalin (acétate de soude par exemple) ; on séparera le vase où se produit l'électrolyse en compartiment anodique et compartiment cathodique ; on dissoudra le composé à hydrogéner dans le liquide du compartiment cathodique et l'on fera passer le courant. Si la production d'hydrogène était due à une réaction secondaire, provoquée par le sodium déposé sur la cathode, aucune électroréduction en liqueur neutre ne serait possible.

L'expérience montre, cependant, que de semblables réactions sont parfaitement réalisables (voir page 90, préparation de l'azobenzène).

Phénomènes de surtension. — Nous avons vu (page 73) que la décomposition électrolytique de l'eau, rendue conductrice par dissolution d'une certaine quantité d'un acide oxygène ou d'une base alcaline (solutions normales), nécessite, lorsqu'on fait usage d'électrodes en platine poli, une force électromotrice sensiblement égale à 1 volt 7. Les recherches d'un certain nombre de savants ont montré que la nature des électrodes et leur état physique ont une grande influence sur la valeur de cette force électromotrice.

Nous allons exposer succinctement les résultats de ce recherches.

1° Influence de la nature et de l'état physique de la cathode. — Prenons une cuve électrolytique contenant une solution normale de soude, par exemple, et plongeons-y deux électrodes. L'anode sera constituée par une lame de platine poli, la cathode, par une lame de même métal sur laquelle on aura déposé, par électrolyse, une couche de platine spongieux (cathode en platine platiné). Par un moyen approprié, établissons entre ces deux électrodes une différence de potentiel, d'abord faible, dont on pourra accroître progressivement la valeur. Au moyen d'un ampèremètre placé dans le circuit, on constate, tout d'abord, que le courant qui traverse l'électrolyte est très faible et que son intensité croît très lentement à mesure qu'augmente la valeur de la différence de potentiel. Lorsque

celle-ci atteint 1 volt. 4, on constate une très brusque augmentation de l'intensité et l'on voit bientôt apparaître à la cathode de très fines bulles d'hydrogène. Cette valeur de 1 v. 4, pour laquelle l'hydrogène commence à se dégager, correspond donc à un point anguleux de la courbe représentative de l'intensité en fonction de la force électromotrice. Elle a reçu le nom de *tension de décharge des ions H*.

Si on répète la même expérience, en substituant à la cathode en platine platiné une cathode en nickel ou en cuivre, par exemple, on constate que la force électromotrice nécessaire pour obtenir le même résultat est plus élevée : elle atteint 1 volt 31 pour le nickel et 1 volt 33 pour le cuivre.

On appelle surtension cathodique de l'hydrogène, pour un métal donné, la différence entre la tension de décharge des ions H sur une cathode en platine platiné et sur une cathode de ce métal.

La valeur de la surtension de l'hydrogène, au contact de différents métaux a été déterminée par plusieurs auteurs ; leurs données ne sont pas toujours concordantes.

Nous donnons, ci-dessous, le tableau publié par CASPARI en 1899 [1] :

Métaux	Surtension en volts	Métaux	Surtension en volts
Platine platiné.....	0,00 (*)	Cadmium.....	0,48
Or.....	0,02	Etain.....	0,53
Platine poli.....	0,09	Plomb.....	0,64
Argent.....	0,15	Zinc.....	0,70
Nickel.....	0,21	Mercure.....	0,78
Cuivre.....	0,23 (**)		

2° Influence de la nature et de l'état physique de l'anode.—

Si, poursuivant la même expérience que précédemment, on

(*) D'après COEHN et DANNENBERG [2], la surtension des ions H vis-à-vis du palladium serait négative et égale à — 0 v. 26 (sous-tension); mais tous les auteurs ne sont pas d'accord à ce sujet. Pour ceux qui admettent que le palladium se combine avec l'hydrogène, ce métal doit être classé dans une catégorie à part.

(**) Il est intéressant de remarquer que tous les métaux qui possèdent des propriétés catalytiques vis-à-vis de l'hydrogène sont parmi ceux au contact desquels la tension de décharge des ions H est faible (voir 3^e partie, page 160).

observe les phénomènes qui se produisent à l'anode, on constate qu'aucun dégagement d'oxygène ne se produit lorsque les bulles d'hydrogène commencent à apparaître à la cathode.

Si on augmente la valeur de la force électromotrice, l'intensité du courant s'accroît, le dégagement d'hydrogène devient plus abondant, mais rien n'apparaît encore à l'anode. Lorsque la force électromotrice atteint 1 volt 68, l'intensité du courant augmente brusquement et l'oxygène se dégage enfin (1).

Si, tout en conservant la cathode en platine platiné, on échange l'anode de platine poli contre une anode en nickel spongieux, on observe que la décomposition régulière de l'eau avec dégagement d'hydrogène et d'oxygène se produit dès que la force électromotrice atteint la valeur de 1 volt 28.

Avec une anode en fer, en cuivre, en plomb, etc., la force électromotrice nécessaire pour atteindre le même résultat est plus élevée qu'avec l'anode en nickel.

Voici, d'après CÆHN et OSAKA [2], la liste des valeurs de cette force électromotrice pour divers métaux :

Nickel spongieux.....	1 v. 28	Plomb.....	1 v. 53
— poli.....	1 v. 35	Argent.....	1 v. 63
Cobalt.....	1 v. 36	Cadium.....	1 v. 65
Platine platiné.....	1 v. 47	Palladium.....	1 v. 65
Fer.....	1 v. 47	Platine poli.....	1 v. 68
		Or.....	1 v. 75

Une partie de ces métaux s'oxyde avant qu'on aperçoive le dégagement gazeux, mais le point anguleux de la courbe représentative des valeurs de l'intensité permet de déterminer quand même la tension de décharge de l'oxygène.

En rapprochant ce tableau du précédent, on observera que la propriété, qu'ont les métaux de retarder les dégagements gazeux, ne dépend pas seulement de leur propre nature, mais aussi de celle des gaz.

(1) Entre les valeurs comprises entre 1 v. 1 et 1 v. 68, l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau ne se dégage pas; il reste combiné sous la forme d'un composé oxydant qui n'est pas l'eau oxygénée et dont l'individualité chimique n'est pas encore connue [3].

Les phénomènes de surtension cathodique ont une influence très marquée sur la marche des réactions d'électroréduction. Une surtension élevée permet d'obtenir des résultats très différents de ceux que l'on obtient avec une surtension faible ou nulle.

CHAPITRE II.

Pratique des électroréductions. — Appareils, Mode opératoire.

Montage du circuit et appareils de mesure. —
Nous n'insisterons pas sur l'installation et le montage d'un circuit électrique.

Comme source de courant, une batterie d'accumulateurs de neuf éléments, que l'on pourra associer en nombre variable, permet de disposer d'une force électromotrice allant de 2 à 18 volts et suffit largement à toutes les recherches de laboratoire.

Un rhéostat ordinaire est utilisé comme régulateur.

Les appareils de mesure, ampèremètre et voltmètre, sont ceux que l'on trouve couramment dans le commerce; on les vérifie de temps en temps en comparant les indications qu'ils fournissent avec celles d'appareils plus précis.

La détermination de la quantité exacte d'électricité qui a traversé le circuit, présente une certaine importance. C'est sur elle que l'on se base pour arrêter la marche d'une électroreduction au moment opportun.

On peut parfois opérer cette mesure avec une approximation suffisante en se contentant de multiplier le chiffre relevé sur l'ampèremètre par la durée de la fermeture du circuit; mais, lorsqu'il n'est pas possible de maintenir l'intensité constante pendant toute une opération, on doit faire usage d'un coulomètre.

L'appareil le plus couramment employé est constitué par une cuve électrolytique en verre, de forme parallélipédique, dans

laquelle plonge une anode double formée de deux fortes lames de cuivre, rectangulaires, réunies entre elles par une tige du même métal, qui les maintient écartées l'une de l'autre ; une cathode constituée par une mince lame de cuivre de même forme que les lames anodiques est placée à égale distance de chacune d'elles.

L'électrolyte est constitué par une solution acide de sulfate de cuivre préparée avec 150 gr. de ce sel, 50 gr. d'acide sulfurique, 1000 gr. d'eau et 50 gr. d'alcool à 95°.

D'après la loi de Faraday, le passage de 96.500 coulombs (un farad) dépose sur la cathode un équivalent gramme de cuivre, soit pour un ampère-heure, 1 gr. 1858.

Pour maintenir homogène la composition du liquide contenu dans le coulomètre, il ne suffit pas, pendant les opérations de longue durée, de l'agiter de temps en temps avec une baguette de verre ; on doit le maintenir en agitation continue en y faisant passer un courant d'hydrogène.

Le voltmètre sert à mesurer la différence de potentiel entre les électrodes du vase à électrolyse où s'effectue l'hydrogénation. Il doit avoir une grande résistance, de façon à ne détourner qu'une très faible partie du courant principal ; ce n'est que par intervalles qu'il est mis en dérivation sur les bornes des électrodes, pendant le temps strictement nécessaire pour effectuer la mesure.

Une donnée très importante est celle de la densité du courant. On désigne sous ce nom la quantité d'électricité qui s'écoule pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface. Dans le langage courant, on adopte les unités pratiques suivantes : ampère, heure, décimètre carré.

La densité du courant à la cathode, seule importante dans la pratique des électro-réductions, doit toujours être indiquée lorsqu'on décrit une opération ; on la calcule très facilement, connaissant la grandeur de la surface utile de la cathode et l'intensité

Disposition des vases à électrolyse. — Electrodes, diaphragmes, chauffage, réfrigération et agitation des liquides.

Au laboratoire, on emploie le plus souvent comme vase à électrolyse des vases à précipitation chaude (bécher) ; lorsqu'on veut hydrogéner des quantités importantes de produit, on opère dans des conserves en verre ; les objets en verre possèdent le double avantage d'être transparents et faciles à isoler.

Electrodes.— Le choix judicieux des électrodes est certainement une des conditions les plus importantes pour la bonne marche d'une opération électrolytique.

a) *Cathode.*— Pour la cathode, les substances dont on peut faire usage sont assez nombreuses.

Si le liquide électrolytique est faiblement alcalin, faiblement acide ou neutre, la plupart des métaux communs peuvent être utilisés.

En liqueur fortement acide, on peut employer le cuivre et dans bien des cas, le nickel ou le plomb. En liqueur fortement alcaline, on fait usage du cuivre, du nickel, du fer, parfois même du zinc.

Lorsqu'on veut communiquer à l'hydrogène électrolytique des propriétés réductrices intenses, on doit faire choix d'une cathode en plomb préparé, au contact de laquelle la surtension de l'hydrogène est très grande.

Nous n'insisterons pas sur la façon dont on prépare les électrodes en plomb (électrodes d'accumulateur), elle est décrite dans tous les traités de physique.

Une cathode en plomb préparé est recouverte d'une couche de métal spongieux, elle offre, au liquide dans lequel elle plonge, une très grande surface de contact.

Il convient de ne pas oublier que certaines impuretés contenues dans le plomb, même à l'état de traces, peuvent modifier considérablement la surtension et par suite atténuer beaucoup l'action réductrice de l'hydrogène. Au point de vue de cette

action défavorable, les différents métaux se classent dans l'ordre suivant : platine, argent, étain, cuivre, mercure, zinc, fer. Des traces de platine suffisent à faire disparaître presque complètement la surtension ; le fer, même s'il existe en quantité appréciable, ne présente pas d'autre inconvénient que celui de diminuer la vitesse des réactions.

La bonne marche des opérations dépend donc dans une large mesure de l'absence de métaux étrangers dissous dans l'électrolyte. On évitera avec soin de laisser plonger dans le liquide qui baigne les électrodes les divers objets en cuivre ou en laiton (fils, pinces ou griffes de raccordement, etc.), qui font partie du circuit.

Après chaque opération, la cathode en plomb préparé doit être nettoyée avec soin, on la frotte avec du sable humide, on la plonge dans de l'acide sulfurique à 20 % et on l'oxyde par voie électrolytique.

Pour cela, on l'utilise comme anode dans un bain d'acide sulfurique à 20 % ; on laisse passer le courant pendant une demi heure, la densité anodique étant égale à 2 ampères par décimètre carré. La lame de plomb est ensuite rincée à l'eau froide ; on la conserve pour l'usage en la maintenant plongée dans l'eau ou dans l'acide sulfurique dilué ; au commencement d'une nouvelle opération, la légère couche de bioxyde de plomb qui la recouvre est réduite à l'état de plomb métallique spongieux.

b) *Anode*. — Comme anodes inattaquables on emploie le platine iridié, le graphite, le plomb et le nickel.

Le platine n'est pas sensiblement attaqué, même lorsqu'il se dégage du chlore.

Le charbon de cornue convient seulement dans le cas où, l'électrolyte étant un liquide neutre ou acide, il ne se dégage pas d'oxygène à l'anode ; dans tout autre cas, il tombe rapidement en poussière.

Le graphite naturel ou artificiel (graphite Acheson), est d'un usage très pratique dans tous les cas.

Le plomb convient très bien toutes les fois qu'il se trouve rapidement recouvert d'une couche de bioxyde (bains anodiques constitués par les liquides suivants : acide sulfurique dont

la densité ne dépasse pas 1,6, acide phosphorique à tous les degrés de concentration, solutions aqueuses, neutres ou acides, de sulfates, carbonates, phosphates).

Une anode en nickel reste inattaquée dans les solutions d'alcalis caustiques ou carbonatés (ammoniaque exceptée).

On constate parfois que les électrodes, bien qu'elles ne subissent aucune action chimique, tombent en poussière par suite de transformations mécaniques provoquées par le passage du courant. Ces faits s'observent surtout lorsque la densité du courant est élevée. En règle générale, il n'est pas avantageux, pour économiser du platine, par exemple, de l'employer sous forme de feuille mince ou de toile métallique fine.

Sauf dans les cas très rares, où le courant doit avoir une densité élevée, on fait usage d'électrodes de dimensions les plus grandes possible, pour diminuer la résistance qu'oppose l'électrolyte au passage du courant.

Agitation des liquides. — Le renouvellement continu du liquide qui baigne la cathode est une condition très favorable à la bonne marche des réactions d'hydrogénation. On peut, lorsque cela est nécessaire, agiter mécaniquement le contenu du compartiment cathodique, mais on complique beaucoup l'appareil. Le plus fréquemment, il suffit d'employer, comme cathode, une plaque de métal perforée ou une toile métallique, et d'agiter de temps en temps le liquide avec une baguette de verre.

Chauffage et réfrigération. — Lorsqu'on doit opérer à chaud, il est toujours possible de maintenir la température du bain sans faire intervenir une source extérieure de chaleur; l'effet Joule, produit dans l'électrolyte par le passage du courant, suffit à compenser largement les pertes de calorique.

La réfrigération, bien plus souvent nécessaire, s'obtient en donnant à l'une ou à l'autre des électrodes la forme d'un tube enroulé en serpentín dans lequel on fait circuler un courant d'eau froide.

Le calcul de la surface utile d'une cathode de ce genre est mal aisée, on la détermine assez approximativement en admettant que le courant s'écoule par la moitié seulement de la surface totale du serpentín.

On détermine de même la surface utile d'une lame perforée, ou d'une toile métallique en admettant qu'elle est limitée à une seule face, mais dans le calcul, on ne tient pas compte des parties évidées.

Vases poreux. — La séparation des liquides anodiques et cathodiques est presque toujours nécessaire. La paroi idéale qui serait perméable aux ions et imperméable aux liquides n'existe pas. Tous les diaphragmes dont on a pu faire usage jusqu'ici, remplissent assez imparfaitement leur rôle ; ils ont en outre l'inconvénient d'opposer une grande résistance au passage du courant.

Dans la pratique des électroréductions, les vases poreux (grès ou porcelaine) sont seuls employés ; leur entretien et surtout leur choix présente des difficultés que l'expérience seule apprend à résoudre. Les vases poreux que l'on trouve dans le commerce ne sont pas tous utilisables ; aussi a-t-on essayé, sans grand succès d'ailleurs, de leur substituer des diaphragmes de parchemin ou de coton préparé par un traitement spécial à la soude.

Tout vase poreux neuf ou usagé doit être très soigneusement nettoyé avant d'être mis ou remis en usage.

Les vases neufs sont d'abord plongés dans une lessive alcaline faible, on les rince ensuite à l'eau jusqu'à ce qu'ils ne lui communiquent plus aucune réaction alcaline, puis on les maintient pendant une à deux heures à l'ébullition dans l'acide chlorhydrique dilué (densité 1020 à 1030).

Ce traitement doit être renouvelé jusqu'à ce que le liquide ne contienne plus que des traces de fer à peine perceptibles. Finalement, on fait bouillir les vases poreux dans l'eau, et on les rince à l'eau froide jusqu'à disparition complète de l'acide chlorhydrique.

On choisit, pour les soumettre à ce traitement les vases qui paraissent devoir être suffisamment conducteurs, c'est-à-dire ceux dont la paroi présente une épaisseur uniforme et possède une texture assez poreuse.

On nettoie les vases qui ont déjà servi, en les faisant bouillir pendant une heure et demie avec de l'acide chlorhydrique

dilué ; après ce traitement, on les maintient une heure dans un courant de vapeur d'eau et on les rince à l'eau froide.

Marche des opérations. — On emboîte dans un bécber un vase poreux de diamètre plus petit ; le liquide cathodique est généralement placé dans le compartiment annulaire extérieur au vase poreux, il peut ainsi être refroidi plus aisément ; d'autre part ce compartiment peut contenir une cathode plus grande, ce qui permet de faire passer un courant plus intense, sans dépasser la densité cathodique convenable.

Dans les cas où il est nécessaire d'agiter le liquide cathodique, il est plus commode de l'introduire dans le compartiment intérieur.

La composition des liquides anodique et cathodique est assez variable ; on est guidé, dans son choix par la nature des recherches que l'on veut poursuivre ; nous donnerons plus loin un certain nombre d'exemples. Le produit à hydrogéner est mélangé avec le liquide cathodique ; comme ce liquide est presque toujours une solution aqueuse, acide, neutre ou alcaline, les produits organiques y sont en général peu solubles ; on arrive à résoudre cette difficulté en les émulsionnant. On les dissout d'abord dans l'alcool ou mieux, dans l'acide acétique, et l'on mélange cette solution avec le liquide conducteur du compartiment cathodique, il est parfois nécessaire d'agiter continuellement pour maintenir homogène la composition du bain.

Il est toujours préférable d'opérer les réductions sur des quantités suffisantes de matière, 5 à 6 grammes au moins, si l'on veut pouvoir compter sur des résultats certains et constants.

L'intensité du courant est réglée au moyen d'un rhéostat intercalé dans le circuit ; on s'arrange pour la maintenir sensiblement constante, parfois cependant il est bon de la diminuer progressivement à mesure que diminue la quantité de substance à réduire ; on obtient ainsi une meilleure utilisation de l'hydrogène dégagé.

Nous indiquerons, à ce propos, qu'on appelle *rendement du courant*, le rapport entre la quantité d'hydrogène libérée par électrolyse et celle qui a réagi sur le composé à réduire. Ce rapport devrait théoriquement être égal à l'unité ; pratique-

ment il est toujours inférieur à cette valeur. Lorsqu'on n'observe aucun dégagement d'hydrogène gazeux à la cathode pendant toute la durée d'une opération, on arrête le passage du courant lorsque la quantité d'électricité qui a traversé le bain dépasse de 5 à 10 % la valeur de la quantité théorique. Des rendements de 90 % ne sont pas rares dans ces conditions.

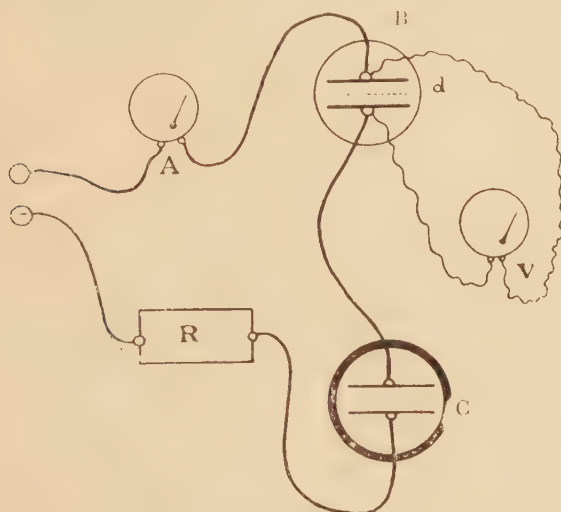


FIG. 1.— Schéma représentant l'installation d'un dispositif expérimental pour la pratique des électroréduction (ELBS).

A. Ampèremètre ; B. Becher, vase à électrolyse divisé en compartiment modique par le diaphragme d ; V. voltmètre ; C. Coulomètre au sulfate de cuivre ; R., Rhéostat régulateur.

Le coulomètre et le Rhéostat peuvent, très souvent, être supprimés.

Il ne faut pas confondre le rendement du courant avec le rendement chimique de la réaction opérée par son intermédiaire. Le rendement du courant pourrait être mauvais et le rendement chimique excellent ; cela prouverait uniquement qu'une partie de l'hydrogène libéré se dégage sous forme gazeuse à la cathode, cette circonstance n'empêchant pas la quantité qui réagit de donner avec le composé à réduire une réaction très régulière. Inversement, un bon rendement du courant pourrait coïncider avec une réaction de réduction plus ou moins

compliquée et, par suite, avec un rendement mauvais dans le sens chimique du mot.

Lorsqu'on observe à la cathode un dégagement plus ou moins abondant d'hydrogène, il est difficile de savoir à quel moment précis la réaction d'hydrogénation est terminée ; l'expérience seule permet d'établir quelles sont les conditions les meilleures pour la conduire à son terme.

Nous donnons, page 85, d'après ELBS, une figure schématique représentant l'installation d'un dispositif expérimental pour la pratique des électroréductions.

CHAPITRE III.

Applications principales de la méthode d'hydrogénation par électrolyse.

La méthode d'hydrogénation par électrolyse n'a reçu encore qu'un nombre assez restreint d'applications, mais, si le champ d'investigation des chercheurs est resté limité, par contre, l'étude de certaines réactions, qui présentent un intérêt pratique considérable, a été poussée très loin. La réduction et l'hydrogénation des dérivés nitrés de la série aromatique a permis d'obtenir des résultats tels qu'aucune autre méthode ne permet d'en obtenir de semblables.

La méthode de réduction électrolytique a été appliquée :

1° à la réduction et à l'hydrogénation des groupements atomiques — NO^2 et — NO (dérivés nitrés aromatiques, dérivés nitrés aliphatiques, nitramines et nitrosamines) ;

2° à la réduction du groupement atomique — CO — (aldéhydes, cétones, acides carboxylés, dérivés de la xanthine).

3° à l'hydrogénation de certains composés non saturés.

I. — Réduction et hydrogénation progressive des dérivés nitrés de la série aromatique.

La réduction et l'hydrogénation progressive des composés nitrés de la série aromatique permet d'obtenir toute une série de composés. Ce sont : les hydroxylamines substituées, les paraaminophénols, les amines phénoliques ; les composés azoxyques ; les composés azoïques ; les composés hydrazoïques.

Tous ces composés peuvent être obtenus à partir d'un même composé nitré, par un procédé facile qui constitue toujours une méthode de préparation régulière. L'exemple le plus simple des transformations que l'on peut faire subir par électroréduction à un composé aromatique nitré est celui de la nitrobenzine. Nous allons indiquer le plus rapidement possible comment, à partir de ce composé, on peut préparer l'aniline et tous les dérivés intermédiaires dont nous avons ci-dessus donné la liste.

1) **Préparation de la phénylhydroxylamine.** — *Appareils.* — Une conserve cylindrique de 1500 cc., un vase poreux de 750 cc. — Compartiment cathodique intérieur. — *Anode* : tube de plomb enroulé autour du vase poreux et dans lequel circule un courant d'eau froide. — *Cathode* : une toile métallique en nickel d'une surface de 3 à 400 cq. (mesurée sur une seule face) ou mieux encore une toile de cuivre de même dimension recouverte galvaniquement d'une épaisse couche d'argent ; la cathode est maintenue enroulée en forme de cylindre par un fil de nickel ou d'argent. — *Liquide anodique* : acide sulfurique à 10 % (dans l'espace annulaire). — *Liquide cathodique* : une émulsion de 50 gr. de nitrobenzine (récemment distillée) dans une solution préparée avec 20 gr. d'acétate de soude, 15 cc. d'acide acétique cristallisable et 300 cc. d'eau (dans le compartiment intérieur). — Un agitateur mécanique maintient le nitrobenzène en émulsion. — *Intensité* : 8 ampères, soit une densité cathodique de 2 à 2,5 pour 100 cq.

Lorsque la quantité théorique d'électricité a passé, il se produit un abondant dégagement d'hydrogène ; on fait passer 5 % en plus de cette quantité. On verse le contenu du vase poreux dans un cristalliseur ; avec le jet d'une pissette d'eau tiède on détache les cristaux qui restent attachés sur la paroi du vase et sur la cathode ; on refroidit fortement le tout avec de la glace, on filtre à la trompe pour séparer la masse cristalline ; les eaux mères saturées de chlorure de calcium fournissent une nouvelle quantité de produit ; le tout est essoré, puis séché sur plaque poreuse. — Rendement 32 gr., soit plus de 70 % de la quantité théorique [4].

2) **Préparation du paraaminophénol.** — *Appareils* : un bécber de 300 cc.; un vase poreux de 250 cc. Compartiment anodique intérieur. — *Electrodes* : anode, lame de platine quelconque ; cathode, lame de platine (surface 1 décimètre carré). — *Liquide anodique* (dans l'espace intérieur) : acide sulfurique pur additionné de 3 à 4 % d'eau. — *Intensité* : 5 ampères, densité à la cathode 5 ampères pour 100 cq.

On chauffe au bain-marie à 70-80° pendant le passage du courant ; on agite de temps en temps le liquide cathodique avec une baguette de verre. On fait passer le double de la quantité théorique d'électricité. A mesure que la réduction s'opère, le liquide se colore en bleu ; quand l'opération est terminée, on verse le contenu du vase poreux dans un

bécher, on essore la bouillie cristalline sur de l'amiante, puis on fait recristalliser le sulfate de paraaminophénol dans l'alcool bouillant. Le rendement varie de 30 à 40 $\%$. Il se fait aussi de l'acide paraaminophénol-sulfonique et une matière colorante bleue.

Le paraaminophénol provient de la transposition moléculaire de la phénylhydroxylamine au contact de l'acide sulfurique concentré [5]

3. Préparation de l'aniline. — *Appareils* : un bécher de forme haute, 6,5 à 7 cm. de diamètre, 20 à 25 cm. de hauteur. Un vase poreux de 5 cm. de diamètre, dont l'intérieur servira de compartiment anodique. — *Liquide anodique* : acide sulfurique à 15 $\%$. — *Liquide cathodique* : 20 grammes de nitrobenzène dissous 100 cc. d'alcool, on ajoute 125 cc. d'acide sulfurique à 25 $\%$. Ce liquide est placé dans l'espace annulaire extérieur dont il ne doit remplir que les $\frac{2}{3}$. — *Anode* : lame de platine étroite. — *Cathode* : lame de plomb perforée de 500 cc. (20 cm. hauteur $\times$ 20 cm. largeur) entourant le vase poreux. Cette lame de plomb doit être préalablement préparée (voir page 80). Densité du courant à la cathode 5 à 6 ampères par décimètre carré.

Avant de faire passer le courant, on chauffe l'appareil au bain-marie. Lorsqu'on atteint la température d'ébullition du liquide cathodique, on cesse de chauffer et l'on ferme le circuit ; la chaleur dégagée par le passage du courant suffit à maintenir l'ébullition. Après le passage de 27 à 28 ampères-heures (quantité théorique 25), la réaction est terminée. — On distille au bain-marie la solution de sulfate d'aniline, pour en retirer l'alcool, on évapore ensuite au tiers du volume primitif ; le sulfate d'aniline cristallise par refroidissement. Rendement : 20 gr. de sel, soit 85 $\%$ de la quantité théorique. Rendement du courant : 90 $\%$ [6].

On remarquera combien l'hydrogénation jusqu'au terme aniline nécessite une action énergique. On opère à la température d'ébullition du liquide ; le courant traverse, sous une densité élevée, une cathode au contact de laquelle la surtension des ions H est très grande.

CHILESOTI a montré, en 1901 [7], que la présence d'une petite quantité d'un sel d'étain ou d'un sel de cuivre, dans le liquide cathodique, facilite considérablement l'opération ; il se forme sur la cathode un dépôt de cuivre ou d'étain très divisé qui active la réaction réductrice, bien que la surtension cathodique soit moindre que dans le cas où la cathode ne porte aucun dépôt de métal étranger. On a voulu expliquer cette particularité en supposant que la transformation en aniline de la phénylhydroxylamine, tout d'abord formée, était due à une réaction purement chimique produite par l'étain ou le cuivre. Ces métaux rentre-

raient en solution, puis se déposeraient à nouveau sur la cathode ; ces deux phénomènes consécutifs, en se renouvelant incessamment, assureraient la réduction complète de la phénylhydroxylamine.

4) **Préparation de l'azoxybenzène.** — *Appareil* : comme précédemment, bēcher (400 cc.) et vase poreux (350 cc.). Compartiment cathodique dans le vase poreux ; on y fait fonctionner un agitateur mécanique pendant toute la durée de l'opération. — *Anode* (dans l'espace annulaire) : une lame de plomb. — *Cathode* : une toile de nickel (10×10). — *Liquide anodique* : solution de sulfate de soude à 10 % acidulée par un peu d'acide sulfurique. — *Liquide cathodique* : 30 gr. de nitrobenzène émulsionnés par agitation avec 240 gr. de solution de soude faible à 2,5 %. — *Densité du courant à la cathode* : 5 à 7 ampères par cc.

Après le passage de 20 à 21 ampères-heures, on interrompt le courant ; lorsqu'il a passé 19 ampères-heures, on constate déjà un faible dégagement d'hydrogène.

Le contenu du vase poreux est versé dans un ballon et soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau pendant une demi-heure ; le nitrobenzène non réduit est éliminé ainsi que l'aniline qui aurait pu se former. L'huile restant dans le ballon se solidifie par refroidissement ; le produit est lavé à l'eau froide, séché et mis à cristalliser dans l'éther de pétrole. — Rendement 60 à 80 % en produit pur [8].

5) **Préparation de l'azobenzène.** — *Appareil* : bēcher, forme haute, 7 à 8 cm. de diamètre, 20 cm. de hauteur ; vase poreux de 5 cm. de hauteur, servant de compartiment anodique. — *Cathode* : une lame de plomb. — *Anode* : une toile de nickel de 10×10. — *Liquide anodique* ; solution saturée à froid de carbonate de soude exempt de chlorure. — *Liquide cathodique* : 20 gr. de nitrobenzène et 5 gr. d'acétate de soude dissous dans 150 cc. d'alcool à 70°. — *Densité du courant à la cathode* : 6 à 9 ampères par 100 cc. — *Température au début de l'opération* : 60° ; la chaleur développée par le passage du courant provoque assez rapidement l'ébullition du liquide. Lorsqu'il a passé 17,4 ampères-heures, tout le nitrobenzène est entré en réaction ; l'hydrogène se dégage en abondance. On laisse passer encore 1 à 2 ampères-heures en ramenant la densité du courant à 2 ampères par décimètre carré. Quand la réduction est terminée, on verse le contenu du compartiment cathodique dans un ballon ; comme il s'est formé un peu d'hydrazobenzène, on fait passer pendant quelques minutes un courant d'air dans le liquide ; il se reforme de l'azobenzène. La majeure partie de ce dernier composé cristallise pendant le refroidissement. Les eaux-mères additionnées d'eau en fournissent une nouvelle quantité. On fait recristalliser le tout dans l'alcool ou dans l'éther de pétrole. Rendement du courant : 80 %. — Rendement en produit pur : 90 % [9].

6) **Préparation de l'hydrazobenzène.** — On continue l'opération précédente. Lorsqu'il a passé 17,4 ampères-heures et qu'un dégagement d'hydrogène commence à se produire, on diminue l'intensité du courant jusqu'à ce que la densité cathodique ne soit plus que de 1 à 3 ampères par cmq. On laisse passer encore 4,4 ampères-heures, exactement la quantité théorique nécessaire pour poursuivre la réduction jusqu'au terme voulu. La liqueur cathodique, qui était devenue rouge-foncé, s'éclaircit tandis qu'il se produit un très léger dégagement gazeux. On laisse refroidir et, pour éviter l'oxydation à l'air de l'hydrazobenzène, on continue à faire passer un courant de 0,2 ampère dans l'électrolyte.

Finalement, la bouillie cristalline contenue dans le compartiment cathodique est essorée, puis lavée successivement avec une petite quantité d'acide acétique dilué, d'alcool et d'éther de pétrole pour éliminer les traces d'azobenzène que peut contenir le produit.

Le rendement en hydrazobenzène est de 90 % (9).

On sait que l'acide chlorhydrique étendu transforme, à la température de l'ébullition, l'hydrazobenzène en benzidine, de telle sorte que toute méthode permettant d'obtenir le premier de ces composés constitue également un procédé de préparation du second.

La réduction progressive du nitrobenzène par la méthode électrolytique, qui permet d'obtenir à volonté tel ou tel des composés intermédiaires entre l'aniline et le produit initial, présente un intérêt considérable.

La théorie donnée par HABER et C. SCHMIDT [10] pour rendre compte de la formation de ces différents composés est aujourd'hui à peu près universellement admise.

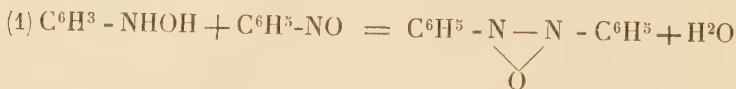
D'après ces auteurs, les produits de la réduction directe du nitrobenzène sont : le nitrosobenzène, la phénylhydroxylamine, l'aniline. Le schéma de ces réactions successives serait par suite le suivant :



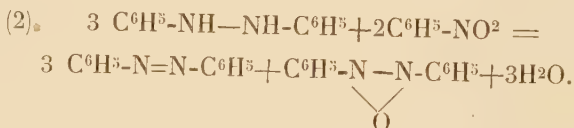
Le nitrosobenzène étant un composé très facile à hydrogénéer, la réduction ne peut-être arrêtée à ce terme, car aussitôt formé, il se transforme en phénylhydroxylamine, par fixation de H^2 . Ce nouveau composé est assez stable ; il est nécessaire, si l'on veut pousser plus loin la réduction, de se placer dans des conditions particulières : liquide cathodique modérément acide, forte surtension de l'hydrogène sur cathode en plomb.

Aucune réaction secondaire ne se produit lorsque la réduction s'effectue en liqueur acide ; il n'en est pas de même si le milieu est alcalin ou neutre ; la phénylhydroxylamine réagit

sur le nitrosobenzène en donnant de l'azoxybenzène et de l'eau d'après l'équation :



Cette réaction est tellement rapide que la phénylhydroxylamine, qui ne peut être réduite que très lentement, passe tout entière à l'état d'azoxybenzène. C'est ce dernier composé qui entre à son tour dans le cycle de l'électroréduction. Il est transformé directement en hydrazobenzène, dont la transformation en aniline est fort lente, de telle sorte qu'une nouvelle réaction secondaire se produit. Le nitrobenzène transforme très rapidement l'hydrobenzène en azobenzène d'après l'équation :



D'autre part, au contact de l'air, l'hydrazobenzol émulsionné dans le liquide alcalin, qui joue le rôle d'électrolyte, peut donner la réaction suivante :



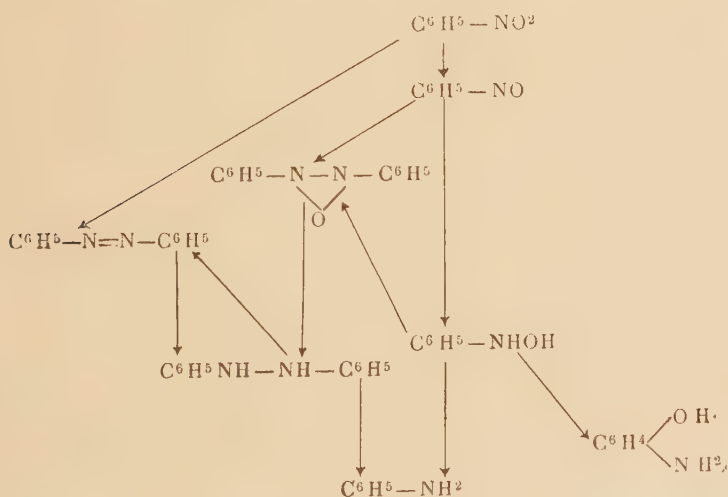
productrice d'azobenzène. Par la suite, ce composé est ramené à l'état d'hydrazobenzène et finalement transformé en aniline.

En résumé, suivant les conditions dans lesquelles on opère, la réduction électrolytique du nitrobenzène fournit les composés suivants :

Liquide cathodique acide.	faiblement acide....	{ phénylhydroxylamine.
	très fortement acide.	{ paraaminophénol (par transposition moléculaire du composé précédent).
	moyennement acide (forte surtension cathodique).	{ Aniline.

Liquide cathodique alcalin.	moyennement alcalin.....	{ Azoxybenzène.
	très faiblement alcalin (presque neutre).	{ Azobenzène.
	mêmes conditions que ci-dessus mais action plus prolongée du courant.	{ Hydrazobenzène.

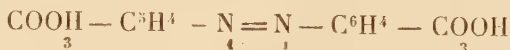
Nous donnons ci-dessous une figure schématique par laquelle HABER propose de résumer l'ensemble des réactions qui donnent naissance à ces divers composés. Les lignes verticales indiquent les réactions d'électroréduction, les lignes obliques les réactions purement chimiques.



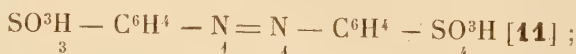
Applications de l'électroréduction aux dérivés aromatiques nitrés complexes. — Parmi les composés que l'on peut facilement obtenir en réduisant le nitrobenzène par électrolyse, il en est un dont la préparation dans des conditions nettement avantageuses présente un intérêt pratique considérable : c'est l'azobenzène.

On sait que cette substance constitue le noyau fondamental (chromophore) des matières colorantes azoïques. En général, la préparation de ces composés est assez laborieuse. Si l'on prend, comme matière première, un dérivé nitré $Az-NO^2$, il est nécessaire de le transformer d'abord en amine phénolique ; on passe de l'amine phénolique au composé diazoïque $R-N=N-OH$ (ou $R-NH-NO$), par diazotation ; le diazoïque, copulé avec un phénol (ou une amine), fournit enfin la matière colorante que l'on désire obtenir.

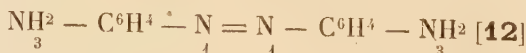
La préparation directe des composés azoïques, à partir des dérivés aromatiques nitrés, intéresse donc au plus haut point l'industrie des matières colorantes. On a pu, effectivement, obtenir certains de ces composés par électroréduction ; l'acide méthanitrobenzoïque (ou plutôt son sel de sodium) a pu être transformé en acide méta-azodibenzoïque [11]



avec un rendement quantitatif ; l'acide paranitrobenzène-sulfonique fournit, dans des conditions identiques, l'acide azobenzène-paradisulfonique :



la méthanitraniline, fournit avec un rendement de 80 %, le méta-diamino-azobenzène



On pourrait citer beaucoup d'autres exemples.

Deux remarques s'imposent au sujet des composés azoïques que l'on peut obtenir par électroréduction :

- 1° ils sont tous des composés symétriques ⁽¹⁾ ;
- 2° on obtient facilement les azoïques substitués en position méta.

Ces derniers composés sont difficilement accessibles par la

(1) Toutes les tentatives qu'on a faites pour obtenir des colorants azoïques mixtes $R-N=N-R'$, par réduction électrolytique d'un mélange de composés nitrés, n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

méthode chimique ; on sait, en effet, que la copulation des amines et des phénols avec les diazoïques fournit toujours des azoïques substitués en para et en ortho.

Par suite d'une particularité dont on a longtemps cherché l'explication, la réduction électrolytique des anilines ortho et para nitrées ne fournit jamais les composés azoïques attendus. On obtient toujours les diamines correspondantes sans jamais constater la formation d'aucun des composés intermédiaires, azoxyques, azoïques et hydrazoïques. Il est probable que les nitrosoanilines ortho et para, qui sont les premiers termes de réduction, se transposent en dérivés ortho et paraquinoniques $\text{OH}-\text{N}=\text{C}^6\text{H}^4=\text{NH}$ dont la réduction ultérieure fournit directement les phénylènediamine correspondantes.

La préparation des composés hydrazoïques par électroréduction présente, elle aussi, un très grand intérêt pour l'industrie des matières colorantes.

Nous avons vu que l'hydrazobenzène $\text{C}^6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}^6\text{H}_5$ est très facilement transformé en benzidine



par l'action de l'acide chlorhydrique étendu (page 91) ; de même, les composés hydrazoïques à fonction complexe sont transformés, dans des conditions semblables, en dérivés benzidiniques qui peuvent servir de matière première pour la préparation de matières colorantes substantives (1).

C'est ainsi qu'on a préparé la méta-diamino-benzidine à partir de la métanitriline, et l'acide benzidine-méta-disulfonique à partir de l'acide méta-nitrobenzène-sulfonique [9] [13].

Naturellement, la transposition benzidinique ne se produit que si la position para par rapport au groupement hydrazoïque ne porte aucune substitution.

Dans la série aliphatique, la réduction du groupement $-\text{NO}_2$ par électrolyse ne présente aucune difficulté particulière. Suivant la température à laquelle on opère, on obtient, soit une hydroxylamine substituée, soit une amine primaire [14].

J.-H. BACKER [15] a étudié l'électroréduction des nitramines

(1) On donne ce nom aux matières colorantes que l'on peut fixer sur le coton sans l'intermédiaire d'aucun mordant.

$R-NH-NO_2$, des nitrosamines $R, \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \rangle NH-NO$ et des nitramides $R-CO-NH-NO_2$.

Il a obtenu, avec des rendements généralement élevés, les composés hydraziniques correspondants.

Le même auteur a pu réussir à hydrogéner les alkylnitrosamides $R-CO-N \begin{matrix} \langle CH^3 \\ NO \end{matrix}$; les dérivés hydraziniques attendus ont été isolés sous la forme de combinaisons benzylidéniques $R-CO-N(CH^3)-N=CH-C^6H^5$. Aucune autre méthode n'avait permis de préparer de semblable composés.

II. — Electroréduction du groupement atomique -CO-.

A l'inverse du groupement $-NO_2$, le groupement $-CO-$ est difficile à réduire, on ne peut obtenir de résultat qu'à condition d'employer une cathode en plomb préparé. Nous avons vu (page 80) comment on doit traiter les cathodes en plomb pour qu'elles possèdent au plus haut degré la propriété de provoquer les réactions d'hydrogénation difficiles. Nous rappellerons que des traces de certains métaux étrangers (Pt, Ag, Hg, etc.) peuvent diminuer beaucoup la surtension et faire perdre à l'hydrogène, libéré par l'électrolyse, une grande partie de ses aptitudes réactionnelles. L'électrolyte et la substance à réduire ne doivent donc contenir aucune trace de métaux nuisibles.

La réduction du groupement CO peut être effectuée progressivement d'après trois réactions :

(1) 2 atomes d'hydrogène réagissent sur deux groupements -CO-.



(2) 2 atomes d'hydrogène réagissent sur un groupement CO.



(3) 4 atomes d'hydrogène réagissent sur un groupement CO; il s'élimine une molécule d'eau :



On peut quelquefois, en faisant varier les conditions où l'on opère, conduire progressivement la réduction jusqu'à l'un quelconque de ces trois termes ; mais, le plus souvent, l'une des trois réactions possibles se produit seule ou prend le pas sur les autres.

Les cétones réagissent presque toujours suivant les équations (1) et (2).

Les aldéhydes réagissent suivant les équations (1), (2) et (3).

Les acides, les éthers sels, les amides et les imides réagissent surtout suivant l'équation (3).

L'acétone ordinaire, hydrogénée, en solution acide (SO_2H^+ à 10 %) avec une cathode en plomb, fournit un mélange de pinacone et d'alcool propylique secondaire, si la densité du courant est faible (0,5 ampères par 100 cmq.). SCHEEPS [16] a pu, en employant une cathode en cadmium et en faisant passer le courant sous une densité de 2,5 ampères, pousser la réduction de l'acétone jusqu'au propane ; la surtension de l'hydrogène au contact d'une cathode en cadmium est cependant moins élevée qu'au contact d'une cathode en plomb.

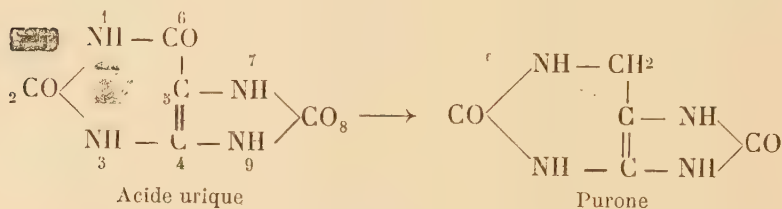
Les cétones aromatiques, les cétones mixtes et les cétones grasses se comportent en général comme l'acétone ordinaire, c'est-à-dire qu'elles sont réduites suivant les réactions (1) et (2). Le plus souvent l'électrolyte est constitué par de l'acide sulfurique dilué.

TAFEL et SCHEEPS [17] ont réduit un certain nombre d'aldéhydes aliphatiques et aromatiques jusqu'au terme carbure ($\text{R} - \text{CHO} \longrightarrow \text{R} - \text{CH}_3$) en faisant usage de cathodes de mercure, de plomb ou de cadmium.

Une réaction intéressante consiste à transformer le groupe fonctionnel carboxyl $-\text{COOH}$ en groupement alcool-primaire $-\text{CH}_2\text{OH}$; elle réussit seulement avec les acides aromatiques monobasiques $\text{R} - \text{COOH}$ dont le carboxyl est directement fixé sur le noyau (acides benzoïque, toluïques, etc.).

L'acide benzoïque fournit l'alcool benzylique avec un rendement de 80 à 85 % ; on opère la réduction au sein de l'alcool à 60°, légèrement acidulé par l'acide sulfurique. La densité du courant à la cathode doit être élevée (10 ampères pour 100 cq) ; on doit laisser passer une quantité d'électricité deux fois plus grande que la quantité théorique (18).

La réduction électrolytique de l'acide urique fournit la purone [19].



On opère au sein de l'acide sulfurique à 75 % avec une très forte densité cathodique (cathode en plomb); il est nécessaire de refroidir énergiquement le bain électrolytique de façon à maintenir la température entre 5° et 8° centigrade. Le rendement en purone est presque quantitatif.

Traitées dans des conditions analogues, la xanthine, la théobromine et la caféine subissent une transformation semblable; le groupement — CO — , qui occupe la position 6 du noyau purique, est réduit en groupement $\text{— CH}_2\text{—}$ et l'on obtient : la désoxypurine, la déoxythéobromine et la désoxycaféine.

III. — Fixation d'hydrogène sur les composés non saturés.

La liaison éthylénique — HC = CH — est en général difficile à hydrogéner; l'électrolyse n'a donné des résultats satisfaisants que dans quelques cas particuliers.

La transformation de l'acide oléique en acide stéarique a fait l'objet de nombreuses recherches restées infructueuses. Par contre on peut très facilement transformer l'acide cinnamique en acide hydrocinnamique avec un rendement de 90 % (C. MARIE) [20].

Il n'est pas nécessaire, dans cette préparation, de séparer en compartiments anodique et cathodique le vase à électrolyse. La cathode est constituée par une couche de mercure de 1 cm. de haut placée dans le fond d'un bécber de 500 cc.; l'acide cinnamique (50 gr.) amené à l'état de sel de soude est dissous dans 400 cc. d'eau alcalinisée. La solution est versée au-dessus du mercure dans lequel on fait arriver le courant au moyen d'un fil de cuivre isolé de l'électrolyte par un tube de verre.

L'anode est constituée par une lame de platine qui plonge dans la partie supérieure du liquide.

L'intensité du courant atteint 4 à 5 ampères, on laisse passer une quantité d'électricité supérieure de $1/3$ à la quantité théorique.

Autant qu'il est possible d'en juger par les quelques exemples actuellement connus, l'hydrogénation des doubles liaisons entre carbone et azote ne semble présenter aucune difficulté : la benzylidène aniline fournit la benzylaniline [21].

CHAPITRE IV.

Aperçu général sur la méthode d'électroréduction.

La méthode d'hydrogénation par l'électrolyse est relativement récente ; le nombre des applications qu'elle est susceptible de recevoir s'accroîtra certainement à mesure que les chimistes poursuivront son étude.

Parmi les avantages qu'elle présente sur les méthodes chimiques, il faut signaler la possibilité de doser pour ainsi dire la quantité d'hydrogène que l'on met en œuvre en mesurant la quantité d'électricité qui traverse l'électrolyte.

D'autre part, l'hydrogène étant produit par décomposition de l'eau en dehors de toute réaction chimique, le liquide cathodique, au sein duquel s'opère la réduction, garde une composition sensiblement constante pendant toute la durée d'une opération ; il est possible, dans une certaine mesure, de modifier cette composition pour orienter la marche d'une électroréduction dans un sens déterminé. Si l'on ajoute qu'on peut également faire varier d'autres conditions, telles que la densité du courant, la nature et l'état physique de la cathode, la température etc., on s'expliquera comment les chimistes, qui ont minutieusement étudié l'électroréduction des composés aromatiques nitrés, ont pu obtenir des résultats à la fois si précis et si variés.

Malgré les avantages qu'elle présente, la méthode d'électroréduction n'a cependant pas pris rang parmi celles qui sont d'un usage courant dans les laboratoires de chimie organique ; sans doute faut-il chercher la cause de ce fait dans la nécessité, qu'imposent les recherches électrochimiques de posséder un outillage tout à fait spécial.

Au point de vue théorique, les hypothèses que l'on peut faire pour expliquer l'activité chimique de l'hydrogène électrolytique sont nombreuses.

On peut avec vraisemblance invoquer l'état naissant, car l'hydrogène entre en réaction au moment même où il est libéré. Pour ceux qui admettent que l'hydrogène naissant est de l'hydrogène convoyé par de l'énergie, la condition est satisfaite, car le passage du courant à travers l'électrolyte libère une certaine quantité d'énergie sous forme de chaleur (effet JOULE).

Il est indéniable, d'autre part, que les phénomènes électriques jouent un rôle dans les réactions d'électroréduction. L'influence très nette de la surtension cathodique des ions H sur les résultats obtenus suffirait à elle seule à en établir la preuve.

Enfin, si l'on veut expliquer l'activité de l'hydrogène électrolytique par l'action catalytique du métal qui constitue la cathode, un certain nombre de faits sont parfaitement d'accord avec cette hypothèse : l'électrolyse de l'eau est plus facile à produire avec une cathode en platine platiné qu'avec une cathode en platine poli ; l'emploi comme cathode d'une toile de cuivre recouverte d'une couche d'étain très divisé favorise la réduction du nitrobenzène jusqu'au terme aniline ; les cathodes en plomb préparé communiquent à l'hydrogène une activité chimique plus grande, une trace de certains métaux étrangers suffit à leur faire perdre cette propriété.

Nous nous dispenserons de faire un choix dans cet ensemble d'hypothèses qui paraissent toutes présenter une part de vérité. Si nous les avons énoncées, c'est pour montrer que l'électroréduction peut être rattachée à la fois aux méthodes d'hydrogénation par l'hydrogène naissant et aux méthodes d'hydrogénation par catalyse entre lesquelles elle peut servir de terme de transition.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE DE LA DEUXIÈME PARTIE.

- (1) W. A. CASPARI, *Zeitschrift. f. physikal. chem.*, XXX, p. 30, (1899). — (2) A. CÖHN et K. DANNEBERG, *Zeitsch. f. physikal. chem.*, XXXVIII, p. 609 (1901). (3) P.-Th. MÜLLER, *Lois fondamentales de l'Electrochimie*, p. 152, Collection Léauté, Gauthier-Villars, Paris. — (4) K. BRAND, *Berichte, d. d. ch. Gesell.*, XXXVIII, p. 3076 (1905). — XXXIX, p. 4058 (1906). — XLII, p. 2679 (1909). — (5) GATTERMANN et KOPPERT, *Berichte, d. d. ch. Gesell.*, XXVI, p. 1844 (1893). — (6) K. ELBS et F. SILBERMANN, *Zeitsch. f. Electrochem*, VII, p. 589 (1901). — (7) CHILESOTI, *Zeitsch. f. Electrochem.*, p. 768 (1901). — (8) LÖB, *Zeitsch. f. Electrochem.*, VII, p. 320 (1900). — (9) K. ELBS et O. KOPP, *Zeitsch. f. Electrochem.*, V, p. 108 (1898). — (10) HABER et SCHMIDT, *Zeitsch. f. physikalische chem.*, XXXII, p. 271 (1900). — (11) K. ELBS et Th. WOHLFAHRT, *Zeitsch. f. Electrochem.*, VIII, p. 789 (1902). — (12) H. GOLDSCHMIDT et M. ECKARDT, *Zeitsch. f. physikal. chem.*, LVI, p. 439; 452 (1906). — (13) ROHDE, *Zeitsch. f. Electrochem.*, V, p. 322 (1899). — (14) PIERRON, *Bull. Soc. chim.* [3], XXI, p. 780 (1899). — (15) J.-H. BACKER, *Recueil trav. chim. Pays-Bas et Belg.*, XXI, p. 1; 142 (1912). — XXXII, p. 39; 48 (1913). — (16) SCHEEPS, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XLVI, p. 2565 (1913). — (17) SCHEEPS et TAFEL, *Berichte*, XLIV, p. 2148 (1911). — (18) METTLER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXVIII, p. 1748 (1905). — (19) TAFEL, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXXIV, p. 258; 279 (1901). — (20) C. MARIE, *C. R. de l'Ac. des sc.*, CXXXVI, p. 1331 (1903). — (21) K. BRAND, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XLII, p. 3460 (1909).
-

TROISIÈME PARTIE.

Hydrogénation par catalyse.

CHAPITRE PREMIER.

Définition de la catalyse. — Application aux réactions d'hydrogénation. — Méthodes diverses. — Historique et classification.

Si nous n'avons pas, jusqu'ici, prononcé souvent le mot de catalyse, ce n'est pas que nous n'ayons rencontré, tant dans la première que dans la seconde partie de ce Mémoire, un certain nombre de réactions qui relèvent de cette méthode chimique; nous reviendrons sur ce point tout à l'heure.

Tout d'abord, nous essaierons de définir, aussi exactement, que possible, ce que l'on entend par le mot de catalyse.

BERZÉLIUS [1], qui a emprunté le mot de catalyse à LIBAVIUS [2], pour lui donner un sens nouveau, dit dans son traité de chimie publié en 1845 : « La force catalytique paraît consister en ceci que les corps, par leur seule présence et non par leurs affinités, peuvent éveiller les affinités assoupies à cette température ».

Plus récemment, le physico-chimiste, M. OSTWALD [3], a donné la définition suivante :

« La catalyse est l'action d'une substance qui, sans apparai-

tre dans le produit final d'une réaction, en modifie la vitesse. »

SABATIER fait remarquer dans un ouvrage récent : « La catalyse en chimie organique » [4] que cette définition conduit à considérer comme catalyseurs une infinité de substances ; les dissolvants, quels qu'ils soient, sont des catalyseurs lorsqu'ils n'interviennent pas dans l'équation de la réaction qu'ils permettent d'effectuer. Le même auteur estime qu'il est nécessaire, pour préciser la définition d'OSTWALD, d'insister sur ce fait que les agents chimiques qui jouent le rôle de catalyseur ne modifient pas la limite des réactions réversibles, tout en accélérant leur vitesse.

Il convient d'ajouter que, le plus souvent, on réserve le nom de catalyseur à des substances qui agissent à faible masse et dont une petite quantité suffit pour provoquer la réaction de grandes quantités de matières.

Nous verrons cependant que cette dernière condition n'est pas absolument nécessaire pour caractériser une réaction catalytique (Voir page 140).

En résumé : *la catalyse est l'action d'une substance qui, sans apparaître dans le produit final d'une réaction, en accélère la vitesse; si la réaction ainsi accélérée est réversible, la substance catalysante ne modifie pas la limite vers laquelle elle tend pour des conditions données. Le plus souvent, la masse du catalyseur est très petite par rapport à la masse des produits formés.*

Un certain nombre de réactions que nous avons eu l'occasion d'étudier, répondent aux conditions ci-dessus.

L'action d'une très petite quantité de mercure, déposée sur de l'aluminium, provoque la décomposition de l'eau par ce métal ; Nous avons vu également que le fer, la nitrobenzine et l'eau ne réagissent ensemble pour donner de l'aniline et du sesquioxyde de fer hydraté, qu'à la condition de faire intervenir une petite quantité d'acide chlorhydrique. Ces réactions peuvent être considérées comme des réactions catalytiques.

Enfin, il ne paraît pas douteux que la catalyse joue un rôle important dans les réactions d'électroréduction.

Les méthodes d'hydrogénation qui nous restent à étudier,

mettent à profit l'action catalysante de certains agents chimiques (métaux divisés) sur l'hydrogène, pour l'amener à réagir sur un grand nombre de composés organiques.

C'est le chimiste anglais DEBUS [5] qui a appliqué le premier, en 1863, l'hydrogénation par catalyse à la chimie organique. Les propriétés catalytiques du platine divisé avaient été mises en évidence longtemps auparavant par les expériences de DAVY, en 1817, et de DÖEBEREINER, en 1821. Mais les quelques applications qui avaient été faites, jusqu'à cette époque, étaient restées limitées à la réduction ou à l'oxydation d'un certain nombre de composés minéraux.

DEBUS fit passer sur du noir de platine un mélange d'acide cyanhydrique gazeux et d'hydrogène et obtint la méthylamine, produit d'hydrogénation complète du nitrile formique. Mais le composé choisi pour étudier l'action de l'hydrogène dans les conditions de l'expérience se trouvait être, par une circonstance assez malheureuse, un des rares composés qui réagissent sur le platine. La réaction d'hydrogénation, compliquée par la formation d'un cyanure double de platine et de méthylamine, s'arrêta par suite de la destruction du catalyseur.

Dans une autre expérience, tentée sur le nitrite d'éthyle, DEBUS obtint un mélange d'alcool et d'ammoniaque, au lieu de l'éthylamine attendue, et il abandonna ses recherches.

Entre cette époque et celle où SABATIER et SENDERENS commencèrent leurs remarquables travaux, quelques expériences isolées démontrèrent que l'hydrogène pouvait, en présence du platine divisé, acquérir une activité chimique plus grande. DE WILDE [6] réussit en 1874 à transformer l'acétylène en éthylène et en éthane; quelques années avant (1869), BERTIER [7] avait fixé sur l'oxyde d'éthyle une certaine quantité d'hydrogène par l'intermédiaire du palladium, mais il ne chercha pas à déterminer la nature du produit formé.

Ces quelques expériences passèrent à peu près inaperçues et jusqu'en 1897, l'hydrogène pris à l'état gazeux (hydrogène moléculaire) était considéré comme un réactif d'activité à peu près nulle vis à vis des composés organiques.

En 1896, MOISSAN et MOUREU [8] firent réagir l'acétylène sur le fer, le nickel et le cobalt réduits, ainsi que sur le platine

divisé; ils observèrent que l'arrivée du gaz au contact de ces métaux détermine, dès la température ordinaire, une vive incandescence. La majeure partie de l'acétylène est décomposée en carbone et hydrogène, une petite quantité se condense en benzène, stryolène et autres carbures polyacétyléniques.

En 1897, SABATIER et SENDERENS [9] reprirent cette expérience en substituant l'éthylène à l'acétylène; ils n'observèrent aucune réaction jusque vers 300°; à cette température, une incandescence analogue à celle observée par MOISSAN et MOUREU se produisit; mais il n'y eut pas seulement décomposition de l'éthylène en carbone et hydrogène. Les gaz dégagés contenaient une proportion notable d'éthane qui provenait forcément de la combinaison de l'éthylène non décomposé avec l'hydrogène. SABATIER et SENDERENS pensèrent que cette combinaison s'était produite grâce à une propriété spéciale du métal. Les expériences qu'ils firent pour vérifier cette hypothèse ont amené la découverte des propriétés catalytiques de divers métaux divisés: nickel, cobalt, fer, cuivre. A leur contact, l'hydrogène gazeux acquiert une activité chimique remarquable dépendant à la fois de la nature du métal, de son état de division et de la température à laquelle les réactions sont effectuées.

L'élégante simplicité des procédés d'hydrogénation institués par SABATIER et SENDERENS provoqua l'admiration étonnée des chimistes. A peine furent-ils connus qu'ils suscitèrent un peu partout de nombreuses recherches, les unes tendant à accroître le nombre des applications de la nouvelle méthode, les autres, ayant pour but l'étude de réactions catalytiques nouvelles.

Les résultats dès maintenant acquis, sous la poussée d'activité provoquée par la découverte des deux savants français, constituent l'un des chapitres les plus importants de la chimie organique.

Nous diviserons en deux groupes les procédés d'hydrogénation par catalyse.

Dans le premier nous étudierons ceux d'entre eux où les réactions s'opèrent en système gazeux; ils comportent l'emploi, comme catalyseur, des métaux communs, nickel et cuivre. Le cobalt et le fer qui pourraient aussi être employés ne le sont

jamais dans la pratique ; il est nécessaire pour réduire leurs oxydes d'opérer à température élevée (400 à 450°) et le métal obtenu dans ces conditions n'est pas un bon catalyseur.

Les métaux précieux, palladium et platine, employés à sec sous une forme très divisée, présentent moins d'avantages que le nickel et le cuivre. Les quelques applications qu'ils ont reçues n'ont pas été généralisées.

Dans le deuxième groupe, nous étudierons les procédés d'hydrogénation directe des liquides par l'intermédiaire d'un catalyseur. A l'inverse de ce qui se passe pour les procédés du premier groupe, ce sont les métaux précieux, palladium et platine, qui fournissent ici les résultats les meilleurs. Parmi les métaux communs, le nickel réduit a seul reçu quelques applications ; les résultats des recherches actuellement en cours, laissent espérer qu'il sera possible de substituer ce métal au platine et au palladium dans l'hydrogénation directe des liquides.

CHAPITRE II.

Hydrogénations catalytiques en système gazeux.

*Méthode de Sabatier et Senderens. — Appareils. — Réactifs.
Mode opératoire.*

La méthode de SABATIER et SENDERENS consiste essentiellement à faire passer sur un métal réduit de son oxyde, nickel ou cuivre, un courant d'hydrogène pur entraînant avec lui la vapeur du corps à hydrogéner. La température à laquelle on opère est variable avec chaque application ; en général, elle reste comprise entre des limites extrêmes allant de 150 à 350°.

Appareils. — Les appareils dont on fait usage comprennent : 1° un réservoir d'hydrogène ; 2° un tube laboratoire où se produit la réaction d'hydrogénation ; 3° un système de chauffage ; 4° un appareil de condensation ou une cuve à gaz pour recueillir les produits formés.

Réservoir d'hydrogène. — On trouve aujourd'hui, dans le commerce, des cylindres d'acier très résistants qui contiennent de l'hydrogène électrolytique comprimé à une très forte pression. Un détendeur adapté sur l'orifice de sortie du gaz permet d'obtenir un dégagement lent et régulier.

A défaut de ce dispositif très pratique, on peut faire usage d'un grand appareil à production continue de DEVILLE. En y apportant quelques modifications de détail faciles à imaginer,

on peut obtenir un débit à peu près invariable. Nous verrons plus loin comment il convient d'opérer pour purifier rigoureusement l'hydrogène.

Tube laboratoire — Il est constitué par un tube en verre dont la longueur peut varier de 0 m.65 à 1 mètre ; son diamètre intérieur atteint 14 à 18 millimètres. Il est fermé à l'une de ses extrémités par un bouchon percé de deux trous qui livrent passage à l'un au tube qui amène l'hydrogène, l'autre au dispositif qui permet d'introduire la substance à hydrogéner. L'autre extrémité est étirée en un tube plus étroit qu'il est possible de relier, un réfrigérant ou à tout autre appareil permettant de recueillir les produits de l'hydrogénation. On dispose, dans le tube laboratoire, une trainée peu épaisse de l'oxyde qui doit servir à préparer le métal catalyseur.

Chauffage. — Divers dispositifs ont été employés pour porter et maintenir le tube laboratoire à la température la plus convenable. SABATIER et SENDERENS ont d'abord fait usage de la grille à gaz qui sert à l'analyse des composés organiques dans tous les laboratoires. On la dispose de façon à lui communiquer une légère inclinaison. Le tube laboratoire est disposé dans la gouttière métallique de l'appareil, sur un lit de sable fin ou de magnésie calcinée. La température est indiquée avec une précision suffisante par un thermomètre en verre, gradué jusqu'à 450°, que l'on place dans la gouttière à côté du tube et dont on peut faire varier la position pour vérifier l'uniformité de l'échauffement. Les becs Bunsen de la rampe à gaz sont munis d'éventails à petits trous qui permettent d'obtenir une série de petites flammes très rapprochées. Ce dispositif répartit la chauffe d'une manière uniforme. Malgré ces diverses précautions, la grille à analyses ne permet pas d'obtenir une température absolument régulière ; par contre, elle présente l'avantage de laisser voir dans l'intérieur du tube.

On obtient un meilleur résultat, au point de vue de la régularité du chauffage, en employant une sorte d'étuve à bain d'huile, de forme parallélépipédique, posée sur un support en fer qui la maintient inclinée. Elle est traversée de part en part par

deux tubes horizontaux en cuivre qui peuvent contenir chacun un tube laboratoire. Deux autres tubes plus petits, parallèles aux précédents, pénètrent jusqu'au milieu du bain d'huile ; ils sont fermés à leurs extrémités et peuvent recevoir un thermomètre et un régulateur.

Un appareil qui donne entière satisfaction et ne présente aucun des inconvénients des bains d'huile, a été construit sur les données de M. le Professeur JUNGFLAISCH [10] pour le laboratoire du Collège de France.

Il consiste en un bloc de fonte de forme allongée (longueur, 0 m. 60) ; la section droite est une ellipse dont le grand axe mesure 16 cm. et le petit 12 cm. Le poids total est de 45 kilogs environ.

Quatre vides cylindriques, dont l'axe est parallèle à celui du bloc, sont ménagés à son intérieur ; ils sont placés à égale distance les uns des autres et mesurent 2 cm. 5 de diamètre. Deux d'entre eux reçoivent un tube à réduction. On dispose un régulateur de température dans le troisième et un thermomètre dans le quatrième. Le bloc est placé sur un support qui le maintient légèrement incliné ; le chauffage est obtenu au moyen d'une rampe à gaz à petites flammes maintenue inclinée comme le bloc lui-même.

Pour éviter les pertes de chaleur par rayonnement, on recouvre la partie supérieure de l'appareil d'un matelas de laine de scories que l'on maintient avec du carton d'amiante.

BRUNEL [11] a imaginé un dispositif permettant de chauffer le tube laboratoire par l'intermédiaire d'une résistance électrique. Le tube est enveloppé dans un fourreau en toile d'amiante sur laquelle on enroule une spirale de ferro-nickel de 1 mm. de diamètre qu'on recouvre également de toile d'amiante.

Introduction de la substance à réduire et récolte des produits de la réaction.— L'introduction de la substance à hydrogèner ne présente aucune difficulté si c'est un gaz. Le bouchon qui ferme la partie antérieure du tube laisse passer deux petits tubes dont l'un amène l'hydrogène, l'autre le gaz à hydrogèner. Divers dispositifs permettent le réglage du débit.

Lorsque la substance à hydrogèner est un liquide suffisamment volatil (benzène), on se contente d'y faire barbotter un cou-

rant d'hydrogène qui en entraîne les vapeurs ; on accélère ou on ralentit la vitesse d'entraînement en maintenant le flacon, qui contient le liquide, dans un bain d'eau plus ou moins chaude.

Lorsque la tension de vapeur du liquide est trop faible, il est nécessaire de le faire arriver directement dans le tube. SABATIER et SENDERENS ont imaginé pour cela un dispositif très simple. Il est constitué par un segment de tube de verre large (diamètre 18 à 20 mm.) fermé à sa partie inférieure par un bouchon qui laisse passer la branche verticale d'un tube capillaire courbé à angle droit ; la branche horizontale de ce même tube est engagée dans le bouchon du tube laboratoire. Si l'on verse le liquide dans le gros tube, il s'écoule par le tube capillaire avec une vitesse qui dépend à la fois, de sa viscosité, de la hauteur de charge dans le tube large et du diamètre du tube capillaire. On établit, par tâtonnement, pour chaque liquide, quelles sont les conditions les meilleures pour obtenir un écoulement convenable.

L'écoulement par gouttes amènerait des variations brusques, dans la production des vapeurs, on évite cet inconvénient en mettant l'extrémité du tube capillaire en contact avec la paroi du tube à réaction.

Il est essentiel que le liquide se vaporise au fur et à mesure de sa descente vers la région chaude et qu'il arrive sous forme de vapeurs au contact du métal catalyseur, celui ci doit se trouver placé assez loin du bouchon (à 10 cm environ).

On peut aussi, pour l'introduction des substances liquides, employer un petit entonnoir à brôme, mais le réglage de l'écoulement est moins facile.

Si l'on a affaire à une substance solide, dont le point de fusion ne dépasse pas 100°, on peut encore utiliser le même dispositif à tube capillaire, en l'enveloppant dans un bain d'air chauffé à température convenable. Mais si la substance fond à une température plus élevée, il devient indispensable de la placer dans une nacelle que l'on introduit dans le tube même ; on la dispose dans la partie antérieure où elle peut être chauffée modérément à l'aide d'un dispositif convenable. L'opération ne peut naturellement plus être pratiquée en marche continue.

La récolte des produits de l'hydrogénation se fait par l'intermédiaire d'un dispositif adapté à leur nature (réfrigérant, cuve à gaz, etc.). Lorsqu'on veut recueillir un liquide volatil, une réfrigération énergique est nécessaire pour obtenir une condensation aussi complète que possible, car l'hydrogène en excès, dans lequel la vapeur est diluée, entraîne toujours une certaine partie.

Réactifs. — 1) *Hydrogène.* — L'hydrogène employé doit être purifié avec le plus grand soin. Il ne doit apporter sur le métal aucune trace d'acide chlorhydrique, d'acide sulfhydrique, d'hydrogène sélénié ou arsénié, car la présence de quantités infimes de ces matières suffit pour enlever au métal toute activité catalytique.

Si l'on emploie l'hydrogène électrolytique, qui ne contient d'autres impuretés qu'une petite quantité d'oxygène, la purification ne présente aucune difficulté. Avant d'être envoyé dans le tube à réaction, le gaz traverse un tube court rempli de cuivre chauffé au rouge et suivi d'un tube à potasse qui arrête l'humidité.

Si l'hydrogène est préparé au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique ordinaires, il traverse d'abord deux laveurs, l'un contenant une solution concentrée de soude caustique, l'autre de l'acide sulfurique. On le fait passer ensuite dans un tube assez long contenant de la tournure de cuivre portée au rouge sombre qui arrête la majeure partie des impuretés ; on achève la purification par le passage à travers un tube rempli de potasse caustique à peine humide pour arrêter les dernières traces d'acide et d'hydrogène sulfuré.

On peut également, sans faire usage du cuivre porté au rouge, purifier le gaz hydrogène en lui faisant traverser une série de barboteurs renfermant les solutions suivantes : potasse, permanganate de potasse acide, permanganate de potasse alcaline, bichromate de potasse acide. Le gaz est desséché ensuite sur de la potasse fondue.

2) *Métaux catalyseurs.* — On les prépare dans le tube même où ils doivent être employés.

Nickel. — C'est le nickel réduit qui possède l'activité la plus grande et a reçu les applications les plus nombreuses. Ses propriétés dépendent, dans une très large mesure, des conditions dans lesquelles il a été obtenu. Pour le préparer, on dissout, dans l'acide nitrique pur, les cubes de nickel du commerce; on évapore, et on calcine le nitrate au rouge sombre. On vérifie que l'oxyde obtenu est bien exempt de chlore et de soufre et l'on en dispose une certaine quantité dans le tube à réaction sous forme d'une trainée peu épaisse.

Si, au lieu de pratiquer le chauffage au moyen de la grille à analyses organiques, on se sert de l'étuve à bain d'huile ou du bloc de fonte, qui distribuent uniformément la chaleur, on peut, avec avantage, répartir le métal catalyseur sur de la pierre ponce granulée. On y parvient facilement en incorporant des grains de ponce calcinée, dans une bouillie épaisse d'hydrate d'oxyde de nickel pur. On sèche cette pierre ponce à l'étuve et l'on en garnit le tube laboratoire. On procède ensuite à la réduction de l'oxyde par l'hydrogène.

La température à laquelle cette opération est effectuée influe considérablement sur l'activité du métal. Si l'on ne dépasse pas 250°, on obtient un nickel très altérable et d'une activité tellement grande qu'elle peut compromettre la bonne marche de la catalyse. Si l'on se tient au voisinage de 280°, le métal obtenu est d'un excellent usage pour pratiquer les réactions d'hydrogénation avancée (fixation d'hydrogène sur divers noyaux aromatiques). Au fur et à mesure que la température de réduction s'élève, l'activité du nickel s'atténue; lorsqu'il a été réduit à 350°, il est impuissant à hydrogéner le noyau benzénique. Si, enfin, on a opéré au rouge vif, le métal n'est plus pyrophorique et ne possède, pour ainsi dire, aucune propriété catalytique.

Cuivre. — La réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène est très facile, elle se produit à une température inférieure à 180°. Le cuivre réduit possède une action catalytique très régulière; il est précieux pour produire certaines hydrogénations mais il est incapable de les produire toutes.

Comme pour le nickel, son activité dépend du mode de préparation: l'oxyde de cuivre provenant de la calcination de l'azotate fournit, par réduction avec incandescence, un métal

rouge clair très compact, d'aptitudes catalytiques médiocres.

L'oxyde noir hydraté tétracuvrique $4\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, qu'on obtient en précipitant par la soude une solution bouillante d'un sel cuivrique, réduit à $180\text{--}190^\circ$ par un courant très lent d'hydrogène, fournit un métal violacé très divisé d'une activité catalytique assez grande. SABATIER indique qu'on peut, dans beaucoup de cas, se servir de la poudre de cuivre très divisée que l'industrie emploie pour la dorure en faux.

Nous avons insisté précédemment sur la nécessité d'employer de l'hydrogène pur et de vérifier avec soin la pureté des oxydes destinés à la préparation des métaux réduits. Il va de soi que les composés à hydrogéner devront, eux aussi, être exempt de toute impureté susceptible de détruire les propriétés du métal catalyseur. Pour citer un exemple, le benzène qui contient de petites quantités de thiophène, ne peut être transformé en cyclohexane.

Choix de la température de réaction. — L'expérience seule permet d'établir quelle est la température la plus convenable pour opérer l'hydrogénation d'un composé déterminé. En général, la réaction se produit seulement dans un intervalle de température bien défini. Il va de soi que la limite inférieure est fixée par la nécessité de maintenir à l'état de vapeur le composé à hydrogéner et ses dérivés d'hydrogénation. La vitesse de la réaction croît lorsque la température s'élève, mais il existe toujours un optimum au-delà duquel elle diminue et peut même changer de sens, le composé hydrogéné étant dissocié en hydrogène et composé primitif. Assez souvent, la température optima d'hydrogénation est peu éloignée de la température de renversement de la réaction, ce qui oblige à opérer dans des conditions bien déterminées.

Il est des hydrogénations qui commencent à se produire dès la température ordinaire. Un courant d'hydrogène et d'acétylène, dirigé sur du nickel réduit, détermine aussitôt un échauffement du métal et la réaction d'hydrogénation se poursuit d'elle-même. La vapeur d'acétaldéhyde et l'hydrogène réagissent à froid au contact du nickel en donnant naissance à de l'alcool. Mais ce sont là des exceptions et, en règle générale, il est nécessaire de chauffer artificiellement le tube à réaction.

L'hydrogénation de la benzine en cyclohexane commence déjà à 10°, mais la température de rendement optimum atteint 180 à 200°. Vers 300° le cyclohexane est dédoublé en benzène et hydrogène; au-dessus de cette température le benzène est transformé en méthane.

Lorsqu'un composé peut fixer successivement plusieurs molécules d'hydrogène, on peut, en choisissant convenablement la température de réaction, procéder à une hydrogénation fractionnée.

SABATIER et SENDERENS [12] en hydrogénant la naphthaline à 200° ont obtenu le tétrahydrure; LEROUX [13] a pu pousser l'hydrogénation jusqu'au perhydrure en opérant à 150°.

GODCHOT [14], en hydrogénant l'anthracène, a obtenu le tétrahydrure à 260°, l'octohydrure à 200-205°, le perhydrure à 175-180°.

La saturation complète est facilitée par l'emploi d'un catalyseur préparé à basse température. Si, au contraire, on veut limiter la réaction à la fixation d'une seule molécule d'hydrogène, ou à la réduction d'un groupement fonctionnel déterminé, on fait usage d'un catalyseur réduit à température plus élevée. En faisant passer des vapeurs d'acétophénone, mélangées d'hydrogène, sur du nickel réduit à 250°, DARZENS [15] a obtenu de l'éthylcyclohexane; il a constaté qu'on peut limiter l'hydrogénation à la chaîne latérale et obtenir de l'éthylbenzène en employant du nickel réduit à 350°.

Mode opératoire. — Nous ne pouvons mieux fixer les détails du mode opératoire qu'en donnant un exemple. Il est des préparations comme celle du cyclohexanol qui sont aujourd'hui classiques. Ce produit était fort rare avant la découverte de SABATIER et SENDERENS. On l'obtient actuellement avec la plus grande facilité en hydrogénant le phénol sur le nickel réduit.

L'appareil est celui que nous avons décrit. L'hydrogène sec et pur traverse un barboteur de CLOEZ contenant de l'acide sulfurique, ce qui permet d'apprécier la vitesse du courant gazeux. On peut régler cette dernière au moyen d'une pince à

vis fixée sur le tube de caoutchouc qui relie le barboteur au tube laboratoire.

L'opération commence par la réduction de l'oxyde de nickel contenu dans le tube ; elle doit être effectuée à une température comprise entre 270 et 280°. On fait passer un courant d'hydrogène lent et régulier pendant plusieurs heures ; lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau à l'extrémité de l'appareil, on laisse la température s'abaisser ; on la règle au voisinage de 166° à 170° tout en continuant à faire passer l'hydrogène (1 à 2 bulles par seconde). On peut alors laisser écouler lentement le phénol contenu dans une ampoule à brome ou dans le dispositif de SABATIER et SENDERENS. Pour le maintenir liquide, on peut le dissoudre dans du cyclohexanol provenant d'une opération antérieure.

La réaction n'est pas immédiate, il semble que le nickel doive s'activer peu à peu ; on constate, en effet, que le courant d'hydrogène qui s'échappe à l'extrémité de l'appareil diminue progressivement, puis cesse. On accélère alors l'arrivée du gaz, de façon à obtenir le même dégagement de une à deux bulbes par seconde à la sortie de l'appareil ; en même temps, on laisse s'écouler une quantité un peu plus grande de phénol. L'absorption du gaz devient à nouveau plus complète ; on accélère encore l'arrivée de l'hydrogène et du phénol et l'on obtient ainsi, peu à peu, le rendement maximum du tube à nickel. On constate que l'on atteint ce terme, lorsqu'un afflux plus considérable de liquide provoque une diminution dans l'absorption ; on revient alors à la vitesse d'écoulement précédente et l'on continue l'opération en veillant à la régularité du courant gazeux.

Pour interrompre l'opération, on arrête d'abord l'écoulement du phénol et l'on continue à faire passer l'hydrogène jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption sensible, c'est-à-dire pendant environ un quart d'heure. On détache alors le récipient qui est adapté au réfrigérant et on ferme ce dernier avec un petit bouchon de caoutchouc.

On peut, pendant un temps fort long, remettre chaque jour l'appareil en marche ; chaque tube, lorsqu'il y en a plusieurs dans l'appareil, fournit environ 15 grammes de cyclohexanol par heure. Le produit brut contient 80 à 85 % de cyclohexanol,

10 à 15 % de phénol, des traces d'eau, de cyclohexène et de cyclohexanone.

Durée du catalyseur.— Nous avons vu qu'il existe au début de la préparation du cyclohexanol, une période initiale où le catalyseur fonctionne d'une façon imparfaite ; peu à peu, la marche de la réaction se régularise et l'opération peut être continuée pendant un temps assez long, un mois par exemple, à condition d'employer de l'hydrogène et du phénol très purs.

Quel que soit le soin que l'on apporte à écarter tout produit nuisible du métal, on constate que la fixation de l'hydrogène se ralentit. Cette fatigue du catalyseur semble provenir de la formation d'un dépôt de matières goudronneuses se déposant peu à peu sur les particules métalliques et détruisant leur activité. Il est impossible d'éviter qu'une substance organique, maintenue pendant un certain temps à l'état de vapeur, ne subisse, au moins pour une très faible part, un commencement de destruction pyrogénée. C'est aux produits de cette destruction que semble imputable le vieillissement du catalyseur ; les matières goudronneuses interposées entre l'hydrogène et le métal opposent un obstacle physique à son fonctionnement, elles semblent même exercer sur lui une action chimique.

En effet, quand on dissout dans l'acide chlorhydrique dilué le nickel devenu inactif, on constate toujours la mise en liberté d'hydrocarbures fétides en même temps que le dépôt d'une certaine quantité de matières brunes, charbonneuses ou visqueuses.

L'affaiblissement du métal est toujours plus rapide lorsque le composé à hydrogéner est difficilement volatil, ou encore lorsqu'il se trouve, parmi les produits de l'hydrogénation, des composés à point d'ébullition élevé. Lorsqu'on hydrogène l'aniline en présence du nickel réduit, il se forme, en même temps que de la cyclohexylamine, de la dicyclohexylamine et de la cyclohexylaniline ; ces deux derniers composés bouillent au dessus de 250° et sont difficilement entraînés par le courant d'hydrogène ; ils se déposent sur le métal qui est assez rapidement mis hors d'usage.

CHAPITRE III.

Méthode de Sabatier et Senderens (Suite).

Applications.

§ 1. **Hydrogénations sur le nickel.** — Le nombre des applications qu'a reçue la méthode de SABATIER et SENDERENS est aujourd'hui considérable.

Notre intention n'est pas de faire ici le dénombrement de toutes ces applications; nous serions entraînés bien au delà des limites de ce Mémoire.

Dans son récent ouvrage, « La catalyse en chimie organique », SABATIER a classé les réactions pratiquées au moyen du nickel réduit en plusieurs groupes. Ce sont :

1° *Les réductions avec fixation simultanée d'hydrogène.* (Dérivés nitrés, éthers nitreux, oximes, amides, etc., etc.).

2° *Les réactions par addition d'hydrogène*, subdivisées elles-mêmes en nombreux sous-groupes :

a) fixation d'hydrogène sur les liaisons éthyléniques
— $\text{HC} = \text{CH}$ —

b) fixation d'hydrogène sur les liaisons acétyléniques
— $\text{C} \equiv \text{C}$ —

c) fixation d'hydrogène sur liaison entre carbone et azote (nitriles, carbylamines, etc.) ;

d) fixation d'hydrogène sur liaison entre carbone et oxygène.

e) fixation d'hydrogène sur le noyau aromatique ;

f) fixation d'hydrogène sur noyaux variés.

3° *Les hydrogenations avec dédoublements.* (Anhydrides d'acides, éthers oxydes, dérivés diazotés, etc.).

Parmi les réductions avec fixation simultanée d'hydrogène, nous signalerons une réaction remarquable; c'est celle qui permet de transformer en carbures les dérivés halogénés aromatiques. On sait avec quel soin il est nécessaire d'éviter l'action de l'acide chlorhydrique sur le nickel réduit. SABATIER et MAILHE [16] ont cependant réussi à réduire directement un certain nombre de dérivés chlorés du benzène en opérant à la température de 270°. Pour expliquer la substitution de l'hydrogène au chlore, les auteurs supposent qu'à 270°, le métal agit sur le dérivé chloré pour donner du chlorure de nickel et un résidu que complète de suite l'hydrogène. Mais, à cette température, le chlorure de nickel est facilement réduit par l'hydrogène qui réitère indéfiniment la réaction.

La réduction des dérivés bromés est plus difficile que celle des dérivés chlorés, le bromure de nickel étant moins aisément réduit par l'hydrogène.

La réduction des dérivés iodés est plus pénible encore et presque irréalisable.

Quelques-unes des réactions effectuées au moyen du nickel réduit sont susceptibles d'être appliquées dans l'industrie. La réduction en méthane de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique pourra révolutionner l'industrie du gaz d'éclairage, lorsque sa réalisation en grand sera complètement mise au point [17].

Avec l'oxyde de carbone, la réduction commence vers 180-200° et a lieu rapidement, sans complication, à 230-250°. Le même nickel peut servir pendant fort longtemps si l'on ne dépasse pas cette température.

Vers 300°, une complication survient; elle est due à la décomposition de l'oxyde de carbone en carbone, qui se dépose sur le métal, et anhydride carbonique.

Ce dernier composé est en partie réduit en méthane et l'on obtient, en définitive, un mélange gazeux contenant de l'anhydride carbonique, du méthane et de l'hydrogène.

Le gaz d'eau, mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène à volumes égaux, fournit, dans ces conditions, un mélange

gazeux contenant 50 % d'anhydride carbonique, 40 % de méthane et 10 % d'hydrogène.

Le carbone qui s'est déposé sur le catalyseur le mettrait rapidement hors d'usage, mais il est possible en opérant entre 400 et 500°, en présence de vapeur d'eau, d'éviter cet inconvénient ; le carbone et la vapeur d'eau réagissent en donnant une nouvelle quantité de gaz d'eau que le catalyseur transforme partiellement en méthane. On peut, dans ces conditions, travailler pendant très longtemps avec le même nickel.

Le mélange de gaz qui s'échappe de l'appareil, débarrassé de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique, peut être utilisé comme gaz d'éclairage absolument dépourvu de toxicité ; il possède un pouvoir calorifique élevé ⁽¹⁾.

Malgré les avantages que peut présenter son emploi, la production du gaz de houille, intimement liée à celle de divers autres produits, dont l'industrie fait une grande consommation, a conservé encore toute son importance.

Nous signalerons enfin une autre application, envisagée comme possible, de la méthode d'hydrogénation par le nickel réduit. Le mélange de vapeur de benzine et d'hydrogène, mis en contact avec du nickel réduit, à la température de 300°, fournit du méthane. On a pensé qu'on pourrait produire avec d'autres composés un émiettement analogue de leur molécule. Les carbures de poids moléculaire élevé, qui constituent les portions moyennes des pétroles, envoyés, sous forme de vapeur, à la température de 400 à 500°, sur du nickel réduit, en même temps qu'un courant d'hydrogène, fournissent un mélange de carbures gazeux et de carbures liquides à point d'ébullition peu élevé. Le procédé revient en somme à transformer le pétrole lourd en essence. La consommation toujours croissante de ce dernier produit a suscité de nombreuses recherches en vue d'augmenter sa production. Nous ignorons si le procédé ci-dessus est actuellement utilisé dans l'industrie [19].

(1) L. VIGNON a montré qu'il est possible de produire des réaction analogues en utilisant la chaux comme catalyseur ; l'opération doit être effectuée à une température comprise entre 880 et 1100° [18].

§ 2. *Hydrogénation sur le cuivre réduit.* — Ce métal possède des propriétés catalytiques beaucoup moins marquées que celles du nickel ; son emploi est indiqué chaque fois que l'on désire réaliser des réductions ou des hydrogénations partielles. Il convient très bien pour transformer les dérivés nitrés aromatiques en dérivés aminés. La réduction du nitrobenzène en aniline est très régulière et très rapide entre 300 et 400°, à condition que l'hydrogène soit en excès ; l'hydrogénation ne s'exerce pas sur le noyau aromatique. On peut, sans inconvénient, remplacer l'hydrogène par le gaz à l'eau, dont l'oxyde de carbone intervient utilement, comme réducteur, dans la transformation. La fabrication, ainsi réalisée, peut être conduite d'une manière continue ; le cuivre, métal peu coûteux, sert très longtemps et peut être facilement régénéré. Le gaz à l'eau constitue un mélange réducteur et hydrogénant d'un prix peu élevé (SABATIER et SENDERENS) [20].

Les chloronitrobenzènes sont régulièrement transformés sur le cuivre, à 360-380°, en chloraniline (MIGNONAC) [21].

Les composés éthyléniques peuvent, le plus souvent, fixer H^2 au contact du cuivre réduit. Il est des cas, cependant, où cette réaction n'a pas lieu ; le stilbène ne subit aucune transformation, il en est de même du cyclohexène et du méthylcyclohexène. Le styrolène est transformé en éthylbenzène.

Les carbures acétyléniques ne se comportent pas tous de la même manière.

L'acétylène subit une transformation qui lui est absolument particulière ; en présence d'un excès d'hydrogène, il se transforme en éthane ; mais cette réaction régulière est toujours accompagnée de la formation d'une certaine quantité de carbures liquides. L'action commence vers 130°, sur le cuivre léger violacé, et vers 180°, sur le cuivre réduit rouge clair.

Quand la dose d'acétylène atteint ou dépasse celle de l'hydrogène, on voit s'introduire l'action spéciale de condensation que le cuivre exerce sur l'acétylène ; le métal gonfle peu à peu par suite de la formation d'un carbure solide de formule C^7H^6 , que SABATIER et SENDERENS [22] ont appelé cuprène ; ils pensent que ce composé est peut-être identique à l'hexaphénylcyclohexane C^6H^6 (C^6H^3) $_6$, qui a la même composition centési-

male. La réaction qui donne naissance au cuprène est, en fait, une déshydrogénation, les gaz dégagés contiennent de l'éthylène et des carbures éthyléniques supérieurs ; il se condense des produits liquides, mélange d'hydrocarbures éthyléniques et aromatiques.

L'hydrogénation de l'œnanthylidène sur le cuivre, au-dessus de 200°, fournit peu d'heptane, mais surtout de l'heptène, du diheptène et du triheptène.

Le phénylacétylène fournit l'éthylbenzène et le diphénylbutane [23].

Ces deux dernières réactions mettent en évidence l'action modérée du cuivre comme catalyseur d'hydrogénation ; la formation de l'heptène, à partir de l'heptine, avec production, à peine, marquée d'heptane, est, à ce point de vue, tout à fait caractéristique.

CHAPITRE IV.

Hydrogénations sur le platine et le palladium divisés.

Le noir de platine peut servir à provoquer l'hydrogénation directe dans un certain nombre de cas. Ses propriétés catalytiques sont intermédiaires entre celles du nickel et celles du cuivre. Son emploi ne présente aucun avantage sur celui du nickel, bien au contraire; le noir de platine est moins actif et perd plus rapidement ses propriétés que le nickel réduit. Cette circonstance, à laquelle vient s'ajouter le prix très élevé du platine, a limité beaucoup ses applications. La mousse de platine est encore moins active que le noir de platine.

On a essayé également de pratiquer quelques hydrogénations sur la mousse de palladium, mais les essais, qui ont été faits jusqu'ici, sont trop peu nombreux pour qu'il soit possible d'être fixé d'une façon certaine sur la valeur de cette substance, comme catalyseur d'hydrogénation par voie sèche.

BRETEAU [24], en entraînant des vapeurs de phénanthrène, par un courant d'hydrogène, sur de la mousse de palladium chauffée vers 150-160°, a obtenu un mélange d'octo et de tétrahydrure.

CHAPITRE V.

Hydrogénation directe des liquides par catalyse. Méthode d'Ipatiew.

Il existe quatre méthodes différentes qui permettent de réaliser l'hydrogénation directe des liquides à l'aide d'un catalyseur. Elles sont toutes postérieures à la méthode de SABATIER et SENDERENS ; elles ont pour origine les recherches qu'ont suscitées la publication des importants résultats obtenu par ces deux savants.

La plus ancienne en date remonte à 1902 ; elle est due à PAAL [25] ; les catalyseurs mis en œuvre sont le palladium et le platine colloïdaux.

Plus récemment, en 1906, IPATIEW a institué une autre méthode dont le caractère essentiel est de faire agir l'hydrogène, sous une très forte pression et à température élevée ; la présence d'un catalyseur, toujours utile, n'est pas indispensable.

La méthode mise au point par WILLSTÆTER [26], d'après les premières indications publiées par FOKIN, en 1907 [27], ne diffère pas profondément de celle PAAL. Elle est très féconde en résultats et facile à mettre en œuvre ; le catalyseur employé est le noir de platine.

Tout récemment enfin, plusieurs auteurs, BEDFORT et ERDMAN [28], A. BROCHER [29], et probablement d'autres encore, semblent être parvenus à opérer l'hydrogénation directe des liquides en utilisant le nickel réduit comme catalyseur. Cette méthode étant susceptible d'applications industrielles importantes, les publications qui rendent compte des résultats obtenus sont peu nombreuses et très sobres de détails.

Indépendamment de tout ordre chronologique, nous exposerons, d'abord, la méthode d'IPATIEW, qui diffère nettement des autres par plusieurs particularités essentielles, puis, celles de PAAL et de WILSTÆTER, qui présentent entre elles de très grandes analogies. Enfin, nous dirons quelques mots des procédés d'hydrogénation directe des liquides par le nickel réduit.

Méthode d'Ipatiew. — On sait que les métaux divisés ont la propriété de se comporter comme des catalyseurs d'hydrogénation ou de déshydrogénation ; le nickel est le métal de choix pour réaliser la première catégorie de réactions ; le cuivre, au contraire, est particulièrement apte à produire la seconde.

Ces faits paraissent mettre en évidence la réversibilité de certaines réactions d'hydrogénation, lorsqu'elles sont produites dans des conditions déterminées. S'il en est ainsi, la pression doit avoir une très grande influence sur le sens de leur marche.

Les recherches de BOUVEAULT [30] ont établi qu'une diminution de pression favorise la décomposition des alcools primaires et secondaires en hydrogène, et aldéhydes ou en hydrogènes et cétones ¹⁾ ; les travaux d'IPATIEW ont montré qu'une pression élevée favorise nettement l'hydrogénation d'un très grand nombre de composés organiques.

Le procédé institué par ce dernier savant, consiste à mettre en contact le composé à hydrogéner avec de l'hydrogène sous une pression de 100 atmosphères. L'appareil employé est une sorte de bombe en acier doux très résistant, d'une capacité de 250 à 275 cc ; elle est fermée par un couvercle solidement boulonné. Ce dernier est traversé par deux tubes résistants et de

(1) La fixation de l'hydrogène sur les aldéhydes et les cétones est, en général, une réaction assez peu exothermique. La chaleur de combustion moléculaire d'un certain nombre d'aldéhydes et de cétones, comparée à celle des alcools primaires et secondaires qui leur correspondent, permet de calculer les données suivantes :

L'aldéhyde acétique fixe H^2 en dégagant	+	3 c.
Le valéraldéhyde fixe H^2	—	+ 17 c.
L'aldéhyde benzoïque fixe H^2	—	+ 15 c.
L'acétone fixe H^2	—	+ 14 c.
La benzophénone fixe H^2	—	+ 12 c.

petit diamètre ; l'un portant un manomètre, l'autre se terminant par un robinet à pointeau pour l'introduction du gaz comprimé.

On peut opérer chaque fois sur 25 gr. de substance environ, la quantité d'hydrogène introduite dans la bombe correspond sensiblement à une véritable molécule gramme.

L'appareil et son contenu sont chauffés à une température déterminée, variable avec chaque composé. Le chauffage est maintenu jusqu'à ce que la pression, indiquée par le manomètre, ne subisse plus de variation. Après refroidissement, on recueille le produit obtenu, auquel on fait subir les purifications nécessaires.

La pression développée peut atteindre 300 atmosphères. Ce sont là des conditions de travail difficiles, nécessitant un appareil coûteux ; de plus, on opère forcément en marche discontinue [32].

IPATIEW n'a, tout d'abord, utilisé aucun catalyseur ; la paroi d'acier de sa bombe en tient lieu ; c'est là du moins l'opinion qu'il a émise. Si l'on désire étudier l'équilibre d'un système, hydrogène + composé hydrogénable, en dehors de l'action de tout catalyseur, il faut faire usage d'une bombe munie d'un revêtement intérieur en cuivre. Ce métal, pris à l'état compact, serait, d'après IPATIEW, dépourvu de toute propriété catalysant, vis-à-vis de l'hydrogène.

Le savant russe a effectué, au moyen de son appareil, des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation, catalytiques ou non.

Les aldéhydes forméniques, en l'absence de tout autre catalyseur que la paroi d'acier de l'appareil, fixent H^2 vers 250° en donnant l'alcool correspondant, mais, vers 280° , la réaction est limitée par la réaction inverse, à cette température, en effet, c'est la réaction endothermique (voir page 125), décomposition de l'alcool en hydrogène et aldéhyde qui tend à se produire bien que la mise en liberté d'hydrogène vienne encore accroître la pression.

Dans les expériences où il a fait usage d'un catalyseur, IPATIEW a employé, soit l'oxyde de nickel obtenu par calcination du nitrate, soit l'oxyde de cuivre. La substance à hydrogé-

ner était additionnée de 10 % de son poids d'oxyde de nickel ou d'oxyde de cuivre.

Ce savant attribue à l'oxyde de nickel lui-même des propriétés catalytiques. Il a constaté, dans les conditions expérimentales où il se place, que la vitesse de l'hydrogénation est plus grande si l'on emploie l'oxyde de nickel au lieu du nickel réduit. L'oxyde qui a servi à effectuer une hydrogénation, dans ces conditions, est à peine réduit; un produit qui titrait 70,18 % en métal avant l'opération, titrait 74,66 après avoir été séparé des produits de la réduction et lavé plusieurs fois à l'éther.

Le même oxyde ne peut servir qu'un petit nombre de fois; lorsqu'il a été employé dans deux opérations successives on doit le régénérer en le faisant passer à l'état de nitrate et en calcinant.

Pour SABATIER, l'oxyde de nickel ne posséderait aucune propriété catalytique lui appartenant en propre; celles qu'il exerce proviendraient exclusivement de la petite quantité de métal réduit qu'il contient. Le métal, qui a pris naissance au sein même du composé à réduire, serait beaucoup plus actif qu'un métal « pré-
« paré à l'avance et ayant subi, au moment de l'introduction
« dans le vase, une incandescence spontanée plus au moins
« intense qui l'a aggloméré et, par suite, a diminué sa valeur
« catalysante. » [33].

IPATIEV a appliqué sa méthode à un grand nombre de composés organiques. Le plus souvent, les résultats obtenus ont été identiques à ceux fournis par la méthode de SABATIER et de SENDERENS. Dans un certain nombre de cas, cependant, IPATIEV est parvenu à d'hydrogéner des composés qu'il est impossible de traiter par le procédé des deux auteurs précédents.

Les acides aromatiques peuvent fixer 3 H² pour donner les composés hexahydrogénés correspondants. Il convient d'employer non pas les acides eux-mêmes, mais leurs sels alcalins.

Pour ce qui concerne l'acide benzoïque, l'expérience a montré que le sel de sodium donne des rendements bien meilleurs que le sel de potassium. La température doit être maintenue à 300° pendant 9 heures; l'hydrogénation du benzoate de sodium est à peu près complète.

Le phthalate de potasse, à 300°, fournit comme produit princi-

pal l'hexahydrophthalate ; le cinnamate de soude fixe 8 atomes d'hydrogène en donnant le cyclohexylpropionate.

Il a été possible, grâce à la méthode d'IPATIEW, de pousser jusqu'à son terme ultime l'hydrogénation d'un certain nombre de noyaux difficiles à hydrogéner.

IPATIEW, JACOVLEW et RAKITIN [34] sont parvenus à préparer, à partir du phénanthrène $C^{14}H^{10}$, le perhydrure $C^{14}H^{24}$. Il est nécessaire, pour obtenir un résultat aussi complet, de procéder par étapes successives ; dans un premier traitement, pratiqué à 320° pendant 17 heures, avec une pression initiale de 100 atmosphères, on obtient un mélange de dihydrure $C^{14}H^{12}$ et de tétrahydure $C^{14}H^{14}$. Une deuxième opération, d'une durée égale, mais pendant laquelle la température est maintenue à 360° , permet d'atteindre l'octohydure $C^{14}H^{18}$. Enfin, un troisième et dernier traitement, d'une durée de 11 heures, à la température de 370° , réalise la fixation des trois dernières molécules d'hydrogène et fournit le perhydrure $C^{14}H^{24}$ bouillant à $280-276^\circ$.

Ce résultat est particulièrement remarquable, car tous les auteurs qui ont essayé d'hydrogéner le phénanthrène, soit avant soit après la publication des travaux des chimistes russes, n'ont pas pu dépasser le terme octohydure, malgré la diversité des méthodes mises en œuvre.

Seuls, PADOA et FABRIS [35] ont réussi, en 1909, à atteindre le terme dodécahydure, $C^{14}H^{22}$, par la méthode de SABATIER et SENDERENS, en opérant à 175° sur un nickel très actif.

Nous signalerons encore parmi les résultats intéressants, obtenus par cette méthode, la préparation de la décahydroquinoléine que l'on effectue en deux temps ; la première réaction fournit le dérivé tétrahydrogéné facile à obtenir par le procédé de SABATIER et SENDERENS.

Le biphenyle, composé qui s'est montré, lui aussi, partiellement réfractaire à l'hydrogénation, peut être facilement transformé en dicyclohexyle pur.

Le procédé d'hydrogénation catalytique sous haute pression nécessite l'emploi d'un matériel difficile à se procurer. Cette circonstance a fait que le laboratoire où il a pris naissance en a pour ainsi dire gardé le monopole. Le nombre et la variété des résultats obtenus a permis de mettre ce procédé en parallèle

avec celui de SABATIER et SENDERENS. Il ne paraît cependant pas présenter de grands avantages en dehors des cas, peu nombreux, où une très grande puissance d'hydrogénation est nécessaire. Les opérations sont d'une conduite facile, mais leur marche est lente et intermittente ; d'autre part, on ne peut guère affirmer qu'elles sont absolument exemptes de danger. Le procédé de SABATIER et SENDERENS est d'une conduite délicate, mais il ne nécessite aucun matériel coûteux ou compliqué et ne présente aucun autre danger que celui qui résulte du maniement de l'hydrogène. C'est sans doute à ces qualités qu'il doit de s'être aussi largement répandu dans les laboratoires de chimie organique.

CHAPITRE VI.

Hydrogénation directe des liquides par catalyse (Suite).

Méthode de Paal-Skita.

Les propriétés catalytiques des métaux réduits, mises en évidence par SABATIER et SENDERENS, ont été attribuées, en grande partie, à leur état de division extrême. C'est sous la forme colloïdale que les métaux semblent atteindre leur état de division la plus grande, il était donc logique d'étudier les métaux colloïdaux au point de vue de leurs propriétés catalytiques.

Cette étude a fait l'objet des recherches de PAAL et de ses élèves [25].

Les métaux colloïdaux sont très altérables ; ceux d'entre eux qui s'oxydent à l'air ne peuvent pas être utilisés dans la pratique. Les recherches se trouvent donc limitées aux métaux nobles : palladium, platine, or, argent, iridium. Le platine et le palladium colloïdaux ont seuls fournis des résultats intéressants.

Métaux colloïdaux de Paal. — Il est possible de préparer des pseudo-solutions (hydrosols) de métaux colloïdaux, sans l'intervention d'aucun réactif chimique, en faisant éclater, au sein de l'eau, l'étincelle électrique entre deux fils du métal à dissoudre (BREDIG) ; mais la concentration des hydrosols ainsi préparés est toujours faible. On emploie de préférence, comme

catalyseurs d'hydrogénation, les métaux colloïdaux obtenus en réduisant, au sein de l'eau, les chlorures des métaux nobles, palladium et platine.

Quel que soit le procédé suivi pour les préparer, les solutions des métaux colloïdaux sont toujours très instables. On réussit à leur donner une stabilité plus grande en amenant le métal sous la forme colloïdale au sein d'un liquide qui contient déjà en dissolution certaines substances organiques non dialysables. PAAL a fait choix, pour cet usage, de substances albuminoïdes qu'il a retirées du blanc d'œuf et auxquelles il a donné le nom d'acide protalbinique et d'acide lysalbinique. Ces composés étaient employés à l'état de sel de sodium.

Pour préparer les métaux colloïdaux, on réduisait par l'hydrazine le chlorure de palladium ou le chlorure de platine dissous dans l'eau, en présence de protalbinate ou de lysalbinate de soude. Les liquides colorés provenant de cette réaction étaient soumis à la dialyse et évaporés dans le vide sulfurique.

On obtenait finalement des lamelles noires facilement solubles dans l'eau et dont la teneur en métal (Pd ou Pt), oscillait entre 35 et 60 %. Les solutions, assez instables, ne possédaient, le plus souvent, qu'un très faible pouvoir catalyseur ; il fallait parfois employer une proportion du composé colloïdal atteignant la moitié du poids du composé à réduire. Aussi, considérerait-on la méthode de PAAL comme peu avantageuse dans la pratique.

Recherches de Skita et Meyer. — Les travaux récents de SKITA et MEYER [36] ont profondément modifié les détails d'application de la méthode de PAAL ; la mise au point dont elle a été l'objet, de la part de ces deux auteurs, doit être considérée comme une véritable rénovation.

SKITA et MEYER ont étudié méthodiquement la préparation des métaux colloïdaux qu'ils ont considérablement simplifiée. En employant la gomme arabique comme stabilisateur, ils ont été assez heureux pour obtenir des produits à la fois très actifs et très stables ; certains d'entre eux conservent la forme colloïdale, aussi bien en solution acide ou alcaline, qu'en solution

neutre, et peuvent être dissous dans l'acide acétique cristallisable, sans qu'il se produise de floculation.

Quatre procédés différents permettent d'obtenir des produits colloïdaux stables. Nous allons rapidement les décrire :

1. *Hydroxydule de palladium colloïdal*. — Une solution aqueuse renfermant un gramme de chlorure de palladium et un gramme de gomme arabique, est mélangée avec une solution contenant un gramme de carbonate de soude. Le mélange est chauffé jusqu'à ébullition commençante ; on doit, pendant toute la durée du chauffage, agiter constamment le liquide avec une baguette de verre. La solution noire obtenue est soumise à la dialyse jusqu'à ce que l'eau du récipient extérieur ne donne plus aucun trouble par addition de nitrate d'argent ou d'eau de baryte. L'hydrosol est évaporé dans le vide et desséché sur l'acide sulfurique ; on obtient des lamelles d'hydroxydule de palladium colloïdal insolubles dans l'eau pure, se dissolvant en présence d'une trace d'acide ou d'alcali.

L'hydroxydule de platine colloïdal se prépare d'une façon analogue ; on emploie comme matière première le chloroplatinate de potasse ; les propriétés de solubilité sont les mêmes.

Ces deux produits sont stables, aussi bien en présence des solutions salines neutres, qu'en présence des alcalis ou des acides.

2. *Préparation extemporanée des solutions de palladium et de platine colloïdaux*. — On peut préparer extemporanément une solution de palladium colloïdal en faisant passer un courant d'hydrogène dans une solution gommeuse chaude de chloruré de palladium (Pd Cl_2 : 1 gr. ; gomme arabique, 1 gr. ; eau, 50 cc.).

Dans beaucoup de cas, il est possible d'utiliser la solution noire obtenue, sans la soumettre à la dialyse.

3. *Platine et palladium colloïdaux « réversibles »* ⁽¹⁾. — Les solutions de platine ou de palladium colloïdal obtenus par le

(1) Les auteurs allemands appellent colloïdes réversibles les substances qui peuvent reprendre la forme colloïdale après avoir passé par l'état solide. Nous avons conservé cette expression qui serait peut être plus exactement traduite par les mots « colloïdes redissolubles ».

procédé précédent, sont dialysées et évaporées comme il a été dit pour les hydroxydules ; les lamelles obtenues sont solubles dans l'eau ; on peut les utiliser pour effectuer des hydrogénations au sein de l'acide acétique cristallisable.

4. *Préparation du catalyseur par amorçage.* — Cet élégant tour de main constitue la modification la plus remarquable apportée à la méthode de FAAL.

La préparation du métal colloïdal est simplifiée à tel point, qu'elle peut être effectuée en présence du composé à hydrogéner, pendant les premières minutes de l'opération.

On prépare une solution hydroalcoolique contenant le composé à hydrogéner (10 gr.), du chlorure de platine (0 gr. 20) et de la gomme arabique (0 gr. 20). On ajoute au mélange une goutte d'une solution de platine colloïdal préparé à l'avance par un des procédés ci-dessus.

On peut même se contenter de faire passer, au moment du besoin, un courant d'hydrogène dans 1 cc. d'une solution très étendue de chlorure de platine et de gomme arabique légèrement chauffée (1 milligr. de platine et 1 milligr. de gomme arabique) ; on obtient ainsi une quantité suffisante de produit d'amorçage.

Le mélange étant amorcé, on met en relation le récipient, dans lequel il est contenu, avec une atmosphère d'hydrogène et on le soumet à l'agitation mécanique (voir page 136 la description de l'appareil). Le chlorure de platine est d'abord réduit à l'état de platine colloïdal, la fixation de l'hydrogène sur le composé organique se poursuit ensuite très régulièrement.

Naturellement, lorsque le produit à hydrogéner est un alcaloïde ou une base organique et peut former avec le chlorure de platine une combinaison insoluble, il est nécessaire d'opérer, d'abord, la transformation de ce sel en platine colloïdal.

Dans presque tous les procédés d'hydrogénation par catalyse, la préparation du catalyseur est une opération longue et délicate ; les précautions minutieuses qu'il faut prendre pour obtenir un produit actif font ressortir toute la simplicité du

procédé par amorçage, du à SKITA et MEYER : *le catalyseur est produit par autocatalyse au commencement de chaque opération.*

Les catalyseurs colloïdaux, obtenus par SKITA et MEYER, sont stables et faciles à préparer ; ils possèdent, en outre, une activité beaucoup plus grande que celle des produits obtenus par PAAL. La méthode d'hydrogénation qui repose sur leur emploi paraît être réellement pratique.

Nous croyons intéressant de donner ici quelques exemples d'applications.

a) **Hydrogénation de l'acide cinnamique.** — Une solution hydro-alcoolique contenant 7 gr. 40 d'acide cinnamique, 0 gr. 20 d'acide chloroplatinique et 0 gr. 20 de gomme arabique est additionnée d'une petite quantité de solution de platine colloïdal contenant 0 gr. 0005 de métal. On la met en contact avec une atmosphère d'hydrogène sous une pression de 2 atmosphères. On agite mécaniquement. La fixation de la quantité d'hydrogène nécessaire pour saturer la liaison éthylénique est terminée en un quart d'heure.

On remarquera que l'hydrogénation n'atteint pas le noyau benzénique, dans les conditions de l'expérience précédente.

La nature du solvant, dans lequel la substance à hydrogéner est dissoute, peut modifier considérablement la marche de l'hydrogénation. En général, l'acide acétique favorise la fixation de l'hydrogène.

b) **Hydrogénation de l'acide benzoïque en acide hexahydrobenzoïque.** — On prépare un mélange homogène avec 100 cc. d'une solution de platine colloïdal contenant 0 gr. 15 de platine et 0 gr. 30 de gomme arabique, 5 gr. d'acide benzoïque et 100 cc. d'acide acétique. On continue l'opération comme ci-dessus. La fixation de la quantité théorique d'hydrogène (2 l. 79) dure cinq heures.

c) **Pipéridine à partir de la pyridine.** — 50 cc. d'une solution de platine colloïdal, contenant 0 gr. 20 de platine et 0 gr. 40 de gomme arabique, sont additionnés de 50 cc. d'acide acétique cristallisable et de 3 gr. de pyridine. Par agitation de cette solution, au contact d'une atmosphère d'hydrogène, on a fixé en 70 minutes 2 l. 56 d'hydrogène (mesure rapportée à 0° et 760 mm.) ; la quantité théorique étant de 2 l. 55. Le rendement en pipéridine est presque quantitatif.

d) **Hydrogénation de la quinoléine.** — I. — *Jusqu'au terme décahydrure.* — On prépare une solution de 0 gr. 70 de chlorure de platine et de 0 gr. 70 de gomme arabique, on l'additionne de 5 cc. d'un hydrosol de platine colloïdal, contenant 0 gr. 01 de platine, et on agite au contact

d'une atmosphère d'hydrogène ; la solution ainsi préparée est additionnée de 10 gr. de quinoléine et de 50 cc. d'acide acétique cristallisable ; le mélange est agité mécaniquement au contact d'une atmosphère d'hydrogène surpressé (surpression 3 atmosphères). — Il a été fixé 8 l. 76 d'hydrogène en 9 heures, la quantité théorique étant égale à 8 l. 70.

La composition du produit d'hydrogénation, extrait à l'éther après addition d'un excès d'alcali, répond à celle de la décahydroquinoléine. Il fond à 48° et bout à 204°.

II — *Arrêt de l'hydrogénation au terme tétrahydroquinoléine.* — L'opération, pratiquée dans des conditions exactement semblables, est arrêtée lorsque la quantité d'hydrogène fixée atteint 3 l. 44. On extrait la base à l'éther et on la transforme en chlorhydrate que l'on fait cristalliser dans l'alcool.

Il serait possible de multiplier encore les exemples ; tous ceux que nous avons donnés portent sur des réactions qu'il est impossible ou très difficile d'effectuer par la méthode de SABATIER et SENDERENS.

On remarquera que la quantité de catalyseur mise en œuvre est toujours petite par rapport à la masse de produit hydrogéné.

Est-il possible d'effectuer plusieurs fois la même opération avec le même catalyseur ou faut-il le régénérer chaque fois, après l'avoir précipité par addition d'un excès d'acide minéral ? Les auteurs restent muets sur ce point. Mais, même en acceptant pour vraie la dernière hypothèse, le procédé paraît être réellement pratique.

Pour pouvoir agiter, au contact d'une atmosphère d'hydrogène surpressé, les liquides complexes sur lesquels ils opèrent SKITA et MEYER ont fait construire un appareil très simple :

Le gazomètre est un cylindre en laiton d'une contenance de 8 litres environ ; il communique avec un tube de niveau, gradué, sur lequel on peut lire à chaque instant le volume du gaz qu'il contient. La pression est indiquée par un manomètre fixé à la partie supérieure. Lorsqu'on opère avec une surpression ne dépassant pas une atmosphère, il est possible, au moyen d'un dispositif particulier, de maintenir celle-ci constante. Le gaz, au fur et à mesure qu'il s'échappe du gazomètre, est remplacé par de l'eau ; une colonne de mercure, contenue dans un tube de caoutchouc entoilé, communique avec la partie inférieure du récipient, elle peut être abaissée ou élevée de façon à régler la surpression à 76 cm. de mercure. L'eau qui arrive également

par le bas dans le gazomètre, doit naturellement avoir une pression suffisante pour pouvoir refouler le gaz ; on règle son arrivée de façon à ce que le niveau du mercure reste sensiblement constant pendant toute la durée d'une opération.

Les réactions sont effectuées dans des flacons en verre épais, dont le goulot étroit peut être adapté à une sorte de bouchon mécanique qui porte un tube en métal muni d'un robinet. Sur ce robinet est fixé un petit tube souple en cuivre, communiquant par son extrémité avec la partie supérieure du gazomètre. Le flacon ainsi disposé est placé sur un agitateur mécanique qui lui communique un mouvement de va et vient.

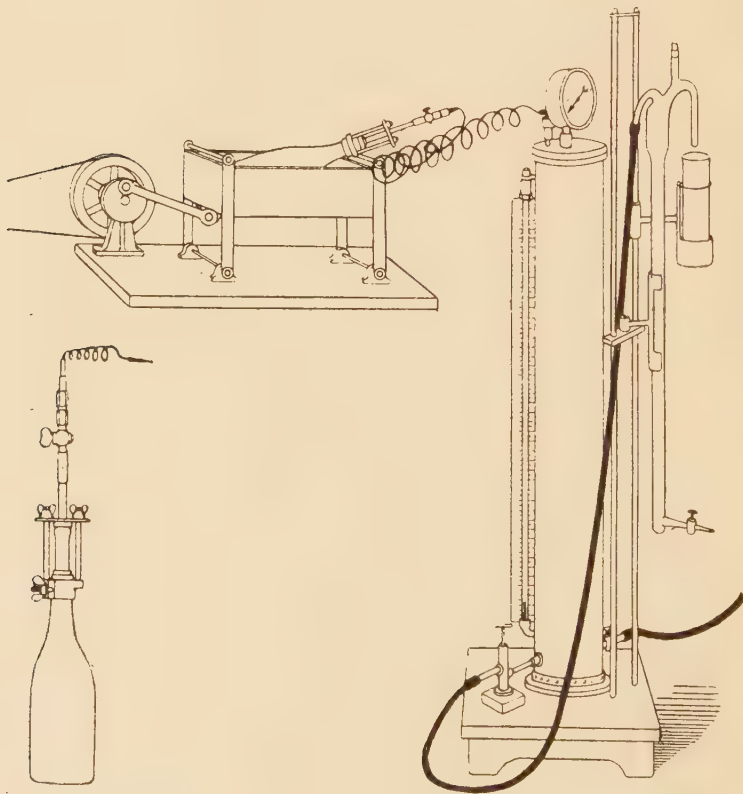


FIG. 2.— Appareil de Skita et Meyer.

(Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, T. XLV, p. 3.595, 1912).

Ce dispositif très simple permet de suivre la réaction et d'en mesurer la vitesse par de simples lectures faites périodiquement sur la graduation du tube de niveau. Lorsque l'hydrogénation d'un composé organique comporte la fixation de plusieurs molécules d'hydrogène, il est possible d'arrêter la réaction au moment précis où on le désire, et d'étudier les produits intermédiaires qui peuvent prendre naissance.

Au cours de leurs recherches, SKITA et MEYER ont toujours fait usage d'hydrogène comprimé, livré par l'industrie, sans lui faire subir aucune purification.

Les applications de la méthode de PAAL-SKITA sont déjà nombreuses. Indépendamment des résultats antérieurement obtenus par PAAL et ses collaborateurs, SKITA et MEYER ont appliqué les métaux colloïdaux à l'hydrogénation des aldéhydes des cétones, des composés éthyléniques et acétyléniques ; ils ont hydrogéné également un certain nombre de composés cycliques : dérivés du benzène, pyridine, quinoléine, naphthaline.

CHAPITRE VII.

Hydrogénation directe des liquides par catalyse (suite).

Méthode de Fokin Willstæter.

Cette méthode a pris naissance à la suite des recherches de FOKIN (1906) [27], postérieures de quatre années aux premiers travaux de PAAL (1902) [25]. En 1908, WILSTÆTER a repris les expériences de FOKIN et a appliqué sa méthode à des travaux variés [26]. En France, diverses applications en ont été faites par LESPIEAU [37], VAVON [38] et BRETEAU [24].

On emploie comme catalyseur le noir de platine préparé par la méthode de LÆW [39] ; on peut employer aussi le noir de palladium, mais il ne paraît pas avoir une activité aussi grande.

Pour obtenir un noir de platine qui soit un catalyseur à la fois puissant et robuste, il est nécessaire d'apporter le plus grand soin à sa préparation :

Préparation du noir de platine (LÆW). — On prend une certaine quantité de platine que l'on dissout dans de l'eau régale fortement chlorhydrique (HCl pur du commerce 4 parties, NO^3H pur du commerce 1 partie, eau distillée 5 parties). On évapore la solution à sec sans dépasser la température de 160° ; on redissout le résidu dans l'acide azotique et l'on évapore à nouveau. On recommence une fois encore cette série d'opérations, de façon à éliminer complètement les produits nitreux.

Le chlorure de platine ainsi obtenu est dissous dans son poids d'eau ; il reste, en général, un peu de chlorure platinéux insoluble, formé pendant l'évaporation à sec, mais sa présence n'est pas nuisible.

A 20 parties en poids de cette solution, on ajoute 15 parties de formol commercial ; le tout est refroidi dans l'eau glacée. On y verse alors, goutte à goutte, une solution de 10 parties de soude dans 10 parties d'eau, en agitant continuellement pour éviter toute élévation de température. La solution brunit d'abord, un précipité noir floconneux se forme ensuite ; il se dépose sous la forme d'une poudre noire, très ténue, lorsque l'addition d'alcali est terminée.

Le mélange est abandonné à lui-même pendant 24 heures. Au bout de ce temps, la liqueur surnageante est décantée et le précipité est recueilli sur un filtre ; on l'essore et on le lave à l'eau distillée. On s'aperçoit bientôt que le liquide de lavage passe coloré en noir ; à ce moment, on arrête l'opération. Le noir de platine humide fait entendre, au contact de l'air, de petits crépitements qui durent assez longtemps, deux heures et quelquefois plus. On attend qu'ils aient cessé pour recommencer le lavage que l'on doit poursuivre pendant fort longtemps, si l'on veut avoir un catalyseur actif. Lorsque le liquide qui s'écoule du filtre ne donne plus de réaction avec le nitrate d'argent, il est bon de continuer, pendant une heure ou deux encore, les affusions d'eau distillée. Le noir de platine bien lavé est mis à sécher dans le vide sulfurique et peut être employé dès le lendemain.

Une petite quantité de platine est entraînée dans les eaux-mères et dans les eaux de lavage ; on récupère le métal en le précipitant au moyen de l'hypophosphite de soude.

Le noir de palladium se prépare de la même façon ; il constitue un catalyseur moins actif que le noir de platine.

Mode d'emploi. — Si le composé à hydrogéner est solide, on le dissout dans un solvant approprié (éther, alcool, acétate d'éthyle, acide acétique, eau, etc.). Même quand il est liquide, on a presque toujours avantage à le mettre sous forme de solution. Le choix du solvant peut avoir une grande influence sur la marche de l'hydrogénation. L'expérience seule peut apprendre à connaître quel est celui qui convient le mieux dans chaque cas.

La solution préparée est introduite dans le récipient où doit

être effectuée la réaction. Une fiole conique à tubulure latérale, semblable à celles dont on se sert dans les laboratoires pour essorer à la trompe, convient très bien à cet usage. Un bon bouchon de liège bien malaxé suffit pour assurer la fermeture complète et empêcher toute fuite d'hydrogène.

La proportion de noir de platine à employer est variable suivant la nature du composé à traiter ; elle oscille entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{30}$ du poids de la substance⁽¹⁾. Avant d'introduire le platine, il est nécessaire de chasser l'air contenu dans la fiole par un courant d'anhydride carbonique, car il peut arriver que le mélange gazeux, constitué par les vapeurs du solvant et l'air, s'enflamme à son contact. On chasse ensuite le gaz carbonique par un courant d'hydrogène que l'on fait arriver par un tube de verre traversant le bouchon et descendant jusqu'à la surface du liquide. Lorsqu'on juge que le résultat est atteint, on retire le tube de verre du bouchon et on le remplace par un fragment d'agitateur de même diamètre pour assurer la fermeture. Ceci fait, on adapte à la tubulure latérale un tube de caoutchouc à vide qui relie la fiole à un gazomètre plein d'hydrogène.

VAVON utilise, comme gazomètre, un dispositif simple et ingénieux n'exigeant aucun appareil spécial.

Deux flacons à tubulure inférieure, d'une contenance de 20 litres, sont reliés entre eux par un tube de caoutchouc (appareil de DEVILLE). L'un d'eux est placé sur un escabeau à une hauteur telle que sa partie inférieure soit à un niveau plus élevé que le goulot de l'autre flacon. On remplit d'eau le flacon inférieur et on y adapte un bouchon de caoutchouc muni d'un robinet. Au moyen d'hydrogène comprimé, contenu dans un tube livré par le commerce, on refoule le liquide dans le flacon supérieur. On dispose ainsi de 20 litres environ d'hydrogène à une pression à peine supérieure à la pression atmosphérique. Une graduation, collée sur la paroi du flacon, peut permettre de suivre l'absorption du gaz pendant chaque opération.

Le dispositif de VAVON présente les mêmes avantages que celui de SKITA et MEYER. Il permet de mesurer la vitesse des

(1) On voit par là qu'il ne faut pas trop prendre à la lettre la définition que l'on donne d'un catalyseur, en disant qu'il doit agir à faible masse sur de grandes quantités du produit à transformer.

réactions et d'en étudier les diverses phases. Lorsqu'une hydrogénation se fait en plusieurs temps, il est possible de saisir les termes intermédiaires en arrêtant l'opération au moment convenable. L'appareil de SKITA et MEYER permet, il est vrai, d'opérer sous une pression de deux atmosphères.

Le flacon, mis en relation avec le gazomètre, est fixé sur un agitateur mécanique qu'on met en mouvement ; l'absorption du gaz commence aussitôt.

WILLSTÆTER [40] a donné, tout récemment, la description de l'appareil dont il fait usage. Les réactions sont effectuées dans des ballons de forme particulière dont la panse est enveloppée dans une sorte de filet métallique et dont le col, terminé par un tube étroit courbé à angle droit, est mis en communication avec le réservoir d'hydrogène. La branche horizontale de ce tube est introduite dans une bague où elle pénètre à frottement doux. La bague étant fixée dans la pince d'un support universel, il est possible de donner un mouvement d'oscillation à ces « ballons agitateurs ». Un fil de fer, relié à la partie inférieure du filet métallique qui les enveloppe, permet de les mettre en relation avec une turbine à eau dont le mouvement est transmis sans courroie par l'intermédiaire d'un excentrique fixé sur un disque en laiton.

C'est là la partie la plus originale de l'appareil ; il est possible, au moyen d'une simple turbine, de mettre 4 ballons en mouvement.

Pour pouvoir chauffer le contenu des récipients, WILLSTÆTER a fait construire des ballons dans le fond desquels est enchassée une petite lampe électrique.

Fatigue et régénération du catalyseur. — Le noir de platine ne peut provoquer la fixation d'une quantité illimitée d'hydrogène. Sa puissance, à ce point de vue, ne dépend pas seulement de sa nature propre, mais encore de la nature du composé mis en expérience. Une quantité déterminée de noir de platine pourra fixer un volume d'hydrogène bien plus grand sur du pipéronal que sur de l'acétone, par exemple.

Il faut employer dans chaque opération une quantité assez grande de catalyseur car la vitesse de la réaction, grande au

début, diminue d'une façon continue et peut devenir nulle avant que la réduction ne soit terminée.

VAVON a remarqué que le platine devenu inactif ne perd que temporairement ses propriétés ; il est possible de les lui rendre sans qu'il soit nécessaire de le transformer en chlorure. Il suffit de décanter le liquide, de laver le noir à plusieurs reprises avec de l'éther et de le laisser ensuite à l'air pendant un jour ou deux pour lui rendre ses propriétés initiales. On arrive plus rapidement au même résultat en le chauffant à l'étuve à 200° environ, pendant une demi heure ; mais il faut avoir soin auparavant de bien le laver à l'éther, surtout s'il vient d'être en contact avec une solution alcoolique.

Des traces d'alcool qui auraient échappé au lavage peuvent, lorsque le noir se trouve au contact de l'air, être oxydés avec un très grand dégagement de chaleur ; le catalyseur se trouve porté au rouge et perd complètement ses propriétés.

Avant de placer le noir de platine dans l'étuve il est nécessaire de le débarrasser de toute trace d'éther en l'abandonnant à l'air pendant un certain temps.

En prenant toutes ces précautions, un même échantillon de platine peut conserver pendant longtemps son activité et servir à un grand nombre d'opérations. Avec 15 gr. de noir de platine VAVON a pu hydrogéner 6 kilos d'essence de thérébenthine et fixer environ 1.000 litres d'hydrogène en une douzaine d'opérations. Avec un autre échantillon, cinquante expériences successives ont été effectuées sur diverses aldéhydes aromatiques. Dans les deux cas l'activité du catalyseur, quoiqu'un peu affaiblie, était encore très notable.

Applications principales de la méthode. — FOKIN [27], qui a le premier mis en évidence les propriétés catalytiques du noir de platine et du noir de palladium vis-à-vis de l'hydrogène, s'est contenté d'hydrogéner, par leur intermédiaire, un certain nombre de composés éthyléniques : acides crotonique, undécylénique, oléique, sorbique, maléique, etc., qu'il a transformés en composés saturés correspondants. Il n'est pas parvenu à hydrogéner le noyau benzénique.

WILLSTETER [41] a hydrogéné, à l'aide du noir de platine

l'acide oléique, l'alcool érucique, le phytène, le géraniol, la cholestérine et divers autres composés. Il a réussi à fixer trois molécules d'hydrogène sur l'acide benzoïque d'abord, puis sur toute une série d'autres composés cycliques : benzène, toluène, xylène, naphthaline, phénol, aniline, pyrrol.

LESPIEAU [42] et plusieurs de ses élèves, VAVON [38], G. DUPONT [43] et FOURNIER [44] ont su également tirer un excellent parti de ce procédé.

LESPIEAU a hydrogéné plusieurs composés acétyléniques et a obtenu les dérivés saturés correspondants.

VAVON, après avoir étudié l'hydrogénation de plusieurs carbures terpéniques (pinène α et β , limonène) a appliqué systématiquement la méthode de FOKIN WILLSTÆTER à la transformation en alcool des aldéhydes et des cétones ; il a montré, notamment, que les aldéhydes aromatiques sont très aisément transformés en alcools avec des rendements très élevés, souvent même quantitatifs. Aucune méthode n'avait encore permis d'atteindre ce résultat ; l'hydrogénation des aldéhydes aromatiques par le procédé de SABATIER et SENDERENS conduit aux carbures correspondants.

Signalons, pour terminer, que BRETEAU a réussi à fixer, par cette méthode, quatre atomes d'hydrogène sur la molécule de phénanthrène, en employant le noir de palladium comme catalyseur.

CHAPITRE VIII.

Hydrogénation directe des liquides par catalyse.

(Suite).

Emploi des métaux communs.

Dans l'exposé de la méthode d'hydrogénation de SABATIER et SENDERENS, nous avons indiqué avec quel soin on doit éviter que le nickel réduit ne vienne à être mouillé par le composé à hydrogéner lorsque celui-ci est liquide. Cet accident peut, en effet, compromettre la bonne marche des opérations.

On pourrait croire, d'après ces indications, que le nickel divisé ne peut jouer le rôle de catalyseur d'hydrogénation qu'en présence de système gazeux. Il n'en est rien cependant.

En 1902, LEPRINCE et SIVEKF (45) prirent, en Allemagne, un brevet ayant pour objet la transformation directe de l'acide oléique en acide stéarique au moyen de nickel réduit et de l'hydrogène ; le même brevet comportait également la transformation en graisses solides, plus ou moins dures, d'un certain nombre d'huiles végétales et animales : huile d'olive, huile de lin, huiles de poissons.

Depuis cette époque, plus de trente brevets ont été pris, tant en France qu'à l'étranger, dans le but de protéger des procédés plus ou moins originaux permettant de réaliser la même transformation (4). Ces différents brevets ont été récemment passés

(4) L'industrie s'efforce de lancer des huiles durcies dans le commerce des graisses alimentaires ; ces produits ont déjà fait l'objet de diverses études tant au point de vue de la connaissance des glycérides qu'ils contiennent qu'à celui des modifications que leur introduction dans le commerce peut apporter aux méthodes d'analyse des corps gras [47], [48].

en revue, dans une étude d'ensemble, par CARLETON ELLIS [46].

Si la littérature des brevets est très abondante, les publications scientifiques qui traitent de ce même sujet sont rares et peu explicites.

BEDFORD et ERDMANN [28] ont publié récemment une étude assez détaillée sur l'hydrogénation directe des huiles en présence de nickel réduit ou d'oxyde de nickel. Le procédé qu'ils décrivent consiste à faire passer un courant d'hydrogène dans de l'huile tenant en suspension de l'oxyde de nickel et chauffée vers 150°. Suivant la nature de l'huile, la fixation est plus ou moins rapide. Au bout de quelques heures, l'huile d'olive est transformée en une graisse, solide à la température ordinaire.

Comme on pouvait le prévoir, les huiles extraites des graines des diverses Crucifères (colza, navette, etc.), qui contiennent des substances sulfurées, détruisent rapidement le catalyseur. Il est nécessaire, avant de les traiter, de leur faire subir une épuration préalable.

Les auteurs signalent, sans décrire aucun mode opératoire, que la pression favorise la fixation de l'hydrogène. Comme catalyseur, ils préfèrent l'oxyde de nickel au nickel réduit. Pour eux, comme pour IPATIEW, ce composé possède des propriétés catalytiques qui lui appartiennent en propre. Ils croient avoir pu isoler sous un oxyde Ni_3O , résultant de la réduction incomplète de l'oxyde NiO ; ce composé, formé au sein de l'huile, prend la forme colloïdale et constitue un catalyseur très actif.

L'action des divers sels organiques de nickel a également fait l'objet des recherches de BEDFORD et ERDMANN.

Dans une courte Note, communiqué à la Société chimique de France, A. BROCHET [29] a consigné les premiers résultats des recherches qu'il a entreprises sur l'hydrogénation catalytique des liquides au moyen des métaux non nobles.

Sans décrire en détail le mode opératoire suivi, l'auteur indique que sa méthode consiste « à mélanger le métal provenant
« de la réduction de l'oxyde de nickel au produit liquide, fondu,
« en solution dans l'eau ou un solvant organique, ou même, s'il
« est insoluble, simplement maintenu en suspension dans un

« liquide approprié et à agiter vigoureusement en présence « d'hydrogène, sous la pression de quelques kilog. par cmq. »

Une bonne agitation est une condition essentielle de réussite ; la pression n'est pas un facteur indispensable, la fixation de l'hydrogène pouvant très bien se faire à la pression ordinaire ou même sous une pression moins élevée encore.

Une température élevée accélère la vitesse des réactions ; il est cependant des hydrogénations qui peuvent être effectuées à la température ordinaire.

Les avantages de cette méthode sont les mêmes que ceux de la méthode de PAAL-SKITA ou de FOKIN-WILLSTÖTER ; mais le prix peu élevé du catalyseur permet d'opérer, même au laboratoire, sur des quantités importantes de produit.

Les liaisons éthyléniques sont très facilement saturées, le plus souvent à la température ordinaire (caprylène, acide cinnamique, linalol, etc.).

L'hydrogénation des composés cycliques est plus difficile ; elle commence à partir de 50° et devient très rapide entre 100 et 120° avec le phénol ; le cyclohexanol obtenu ne contient pas de cyclohexanone.

Les polyphénols sont d'autant plus difficiles à hydrogéner que le nombre des oxyhydriles phénoliques est plus élevé.

Les naphthols α et β fixent H^4 sur l'un ou sur l'autre noyau ; les aldéhydes, les cétones, y compris les sucres en solution aqueuse, sont plus difficiles à hydrogéner que les phénols ; il est parfois nécessaire de chauffer jusqu'à 150° pour effectuer la réaction.

Lorsque l'hydrogénation peut être effectuée en plusieurs étapes successives (aldéhyde cinnamique, citral, etc.), la méthode permet de préparer les composés partiellement hydrogénés.

Aperçu général sur les méthodes d'hydrogénation par catalyse. — Les méthodes d'hydrogénation par catalyse, dont la chimie organique s'est enrichie au cours des quinze dernières années, n'ont certainement pas donné toute leur mesure et pourront encore être perfectionnées et étendues. D'ores et déjà, on peut dire que leur généralité est telle qu'il n'existe, pour ainsi dire, aucune réaction de réduction ou d'hy-

drogénation qui ne puisse, avec avantage, être effectuée par leur intermédiaire.

La méthode de SABATIER et SENDERENS, complétée par celles d'IPATIEV, de PAAL-SKITA et de FOKIN-WILLSTÆTER, peut satisfaire à toutes les exigences.

Dans les cas, assez rares, où une action très énergique est nécessaire, l'hydrogène, employé sous haute pression, à température élevée, en présence d'un catalyseur, s'est montré capable de vaincre toutes les résistances. IPATIEV a pu parvenir à hydrogéner à refus le phénanthrène, composé d'une très grande stabilité, que l'on est en droit de considérer comme particulièrement réfractaire.

La méthode de SABATIER et SENDERENS constitue la partie essentielle de l'ensemble, le procédé d'usage courant applicable dans la généralité des cas. Elle présente l'avantage d'utiliser, en fonctionnement continu, un catalyseur d'un prix peu élevé.

Les méthodes de PAAL-SKITA et de FOKIN-WILLSTÆTER, représentent l'instrument coûteux, propre à effectuer les besoins délicates.

L'ensemble de ces trois groupes de procédés forme un tout homogène qu'il est possible de considérer comme constituant une méthode unique : la méthode d'hydrogénation par catalyse. Devant elle, l'arsenal encombrant des anciennes méthodes perd chaque jour de son importance.

CHAPITRE IX.

Mécanisme des réactions d'hydrogénation par catalyse.

La catalyse est une méthode aujourd'hui très répandue, dont les applications ne sont pas limitées aux seules réactions d'hydrogénation. Dans le nombre considérable des réactions chimiques produites avec l'intervention d'un catalyseur, il en existe dont le mécanisme nous apparaît comme particulièrement simple. Nous allons exposer rapidement quelques exemples qui permettront, en raisonnant par analogie, d'expliquer avec une certaine vraisemblance l'action catalytique des métaux divisés vis-à-vis de l'hydrogène.

Dans son récent ouvrage « La catalyse en chimie organique », SABATIER distingue deux catégories de réactions catalytiques. La première comprend les catalyses en système homogène, c'est-à-dire celles où un mélange intime subsiste entre les divers constituants, ou tout au moins entre l'un d'eux et le catalyseur ; la seconde englobe les réactions où le catalyseur ne peut être mélangé avec aucun des constituants à faire réagir, par suite de son état physique différent. Tel est le cas, par exemple, pour un catalyseur solide mis au contact de systèmes gazeux ou liquides capables de réagir.

Dans les systèmes homogènes, l'intervention utile du catalyseur est presque toujours facile à interpréter ; l'un des constituants forme avec lui une combinaison peu stable, et se trouve presque aussitôt libéré sous une forme active (état naissant ?) ; il réagit sur le constituant vis-à-vis duquel il serait resté

inerte, sans l'intervention du catalyseur. Cette combinaison intermédiaire peut être mise en évidence dans un certain nombre de cas.

La chloruration des composés organiques liquides est considérablement facilitée par l'addition d'une petite quantité d'iode.

Le chlore se combine d'abord avec l'iode en donnant du trichlorure d'iode ICI_3 ; cette substance cède son chlore au composé organique pour revenir à l'état d'iode ou de protochlorure d'iode, avec lequel le chlore gazeux se combine à nouveau.

Le même cycle de réactions se renouvelle ainsi indéfiniment; l'iode joue, vis-à-vis du chlore, le rôle d'agent vecteur.

Dans la préparation industrielle de l'acide sulfurique par le procédé des chambres de plomb, l'acide sulfureux est oxydé par l'intermédiaire des composés nitreux qui fixent l'oxygène de l'air en passant à l'état de composés nitriques et sont ensuite réduits par l'acide sulfureux. Schématiquement, le cycle des réactions assez compliquées qui se produisent, revient à un transport d'oxygène sur l'acide sulfureux par un catalyseur.

Les oxydations provoquées par de faibles doses de sels manganeux s'expliquent par la facilité avec laquelle ces composés peuvent passer d'un degré d'oxydation à un autre ; les oxydes supérieurs constituent le terme intermédiaire des réactions oxydantes où le protoxyde MnO , joue le rôle de catalyseur.

La formation d'un composé intermédiaire n'apparaît pas toujours aussi nettement dans toutes les réactions catalytiques, même si elles se produisent en système homogène.

Dans les réactions produites en milieu hétérogène, le catalyseur semble, le plus souvent, ne subir aucune transformation et son rôle peut paraître limité à une simple action de présence. Il est quelque cas, cependant, où la formation d'un composé intermédiaire ne saurait être contestée.

L'oxyde de cuivre chauffé vers 250° et mis au contact d'un mélange de vapeurs combustibles et d'oxygène, assure leur combustion complète. Il est d'abord réduit à l'état de cuivre métallique et se réoxyde ensuite aux dépens de l'oxygène. Le cuivre catalyse les réactions d'oxydation en formant, avec l'oxygène un composé intermédiaire : l'oxyde de cuivre.

En s'appuyant sur de semblables exemples, SABATIER et SENDERENS ont pensé que l'action catalytique des métaux divisés, vis-à-vis de l'hydrogène, devrait trouver son explication dans la formation intermédiaire d'un hydrure métallique instable, dont la dissociation libérerait de l'hydrogène à l'état naissant.

Il est possible, au moins avec l'un des métaux qui ont la propriété de catalyser les réactions d'hydrogénation, de constater la formation d'un composé de cette nature.

Si l'on dirige un courant d'hydrogène sur de la mousse de palladium chauffée à une température voisine de 125° , le gaz est absorbé. Y a-t-il combinaison entre les deux corps ? On l'a cru pendant longtemps, TROOST et HAUTEFEUILLE [49] ont assigné la formule Pd^2H , au composé qui prendrait naissance. DEWAR [50] estime qu'il correspond à la formule Pd^3H^2 . Si l'on fait passer, sur le palladium hydrogéné, un courant de bioxyde d'azote, ce composé est réduit ; on constate qu'il se forme de l'eau et de l'ammoniaque. Il est possible d'opérer cette réaction en un seul temps, en faisant arriver ensemble le bioxyde d'azote et l'hydrogène sur le palladium ; le métal semble, en définitive, jouer un rôle identique à celui que joue le cuivre dans la combustion des composés organiques.

En poursuivant l'analogie, on peut logiquement supposer que le processus des réactions d'hydrogénation est encore le même lorsqu'on fait usage du platine, du nickel ou du cuivre divisés comme catalyseurs. Cette théorie est celle qu'ont proposée SABATIER et SENDERENS, dès le début de leurs remarquables travaux.

Occlusion des gaz et hydrogénation catalytique. — Il est des chimistes qui donnent au mot combinaison un sens étroit et précis ; pour ceux-là, l'existence des composés chimiques qui n'ont jamais pu être isolés et analysés apparaît toujours comme douteuse.

S'il faut entendre par combinaison l'union de deux corps dans des proportions parfaitement définies, l'hydrure de palladium n'existe pas, c'est là du moins le résultat des travaux de ROZEBOOM et C. HOISTSEMA [51]. L'existence des hydrures de

platine, de nickel, de cuivre, etc., est, *a fortiori*, plus discutable encore, de telle sorte qu'il faut chercher ailleurs que dans la formation d'un d'hydrure intermédiaire, l'explication des propriétés catalytiques de ces métaux.

Comme nous l'avons vu, l'activité catalytique vis-à-vis de l'hydrogène semble en relation étroite avec l'état de division extrême des métaux qui la possèdent ; certains auteurs pensent qu'il faut attribuer une très grande importance à cette propriété physique.

Un gramme de nickel réduit présente, par rapport à sa masse, une surface infiniment grande. On ne doit donc pas s'étonner s'il possède vis-à-vis des gaz des propriétés analogues à celles du charbon de bois ; 1 gr. 27 de charbon de coco correspondant à 1 cc. de charbon compact, absorbe à froid (à 15° et à 760 mm.), quand il a été rougi et refroidi sous le mercure, des volumes de gaz très variables, allant de 2cc. pour l'argon, à 178 cc. pour l'ammoniac. Si la quantité du gaz ammoniac ainsi condensée dans les pores du charbon était amenée par compression à occuper un volume aussi réduit, il serait dès le début amené à l'état liquide car il suffit de le comprimer à 5,5 atmosphère, à + 18°, pour le liquéfier ; il occuperait d'après la densité connue du gaz liquéfié un volume égal à 0. cm. 2, et sa tension de vapeur, à la température de 10°, atteindrait 178 atmosphères [52]. Un pareil changement d'état physique s'accompagne forcément d'un mouvement thermique ; l'absorption du gaz ammoniac par le charbon dégage une quantité de chaleur qui dépasse en grandeur celle que dégage le passage de l'état gazeux à l'état liquide. Dans l'exemple précédent, la liquéfaction de 18 cc. de gaz ammoniac dégage 0,26 cal. ; l'absorption du même volume par le charbon de bois dégage 0,45 cal.

Les causes fondamentales de ces propriétés curieuses du charbon de bois sont encore totalement inconnues.

On conçoit facilement que la condensation d'un gaz dans un corps poreux, accompagnée d'un dégagement de chaleur puisse permettre d'opérer des combinaisons directes. Le chlore et l'hydrogène peuvent s'unir en se rencontrant dans les pores du charbon de bois ; il en est de même de l'oxyde de carbone et du chlore, de l'hydrogène sulfuré et de l'oxygène. Ce dont on

peut s'étonner, dans ces conditions, c'est que le charbon de bois ne soit pas un catalyseur universel pour toutes les réactions qui s'effectuent en système gazeux ; en fait, ses propriétés sont, à ce point de vue fort médiocres, sauf dans le cas de la formation du gaz phosgène COCl_2 .

Comme le charbon de bois, les métaux divisés peuvent absorber des quantités importantes de gaz, mais ces propriétés sont limitées à quelques métaux et à quelques gaz. Les propriétés absorbantes du charbon de bois se manifestent surtout pour les gaz facilement liquéfiables et par suite très éloignés de l'état parfait (NH_3 , SO_2) ; les métaux divisés, au contraire, absorbent l'hydrogène plus aisément que tout autre gaz. Cette absorption à laquelle on a donné le nom d'occlusion, atteint son maximum avec le palladium.

Les quantités d'hydrogène que peuvent absorber divers métaux sous forme de poussière très fine sont les suivants : [53]

Mousse de palladium	680 vol. à 850 vol.
Noir de platine	910 —
Cobalt réduit.....	153 —
Or divisé	46 —
Fer réduit.....	{ 19 —
Nickel réduit.....	
Cuivre réduit.....	4 —

Les données numériques ci-dessus montrent que l'état de division extrême des métaux n'est pas le facteur le plus important qui permette d'expliquer les phénomènes d'occlusion ; l'affinité que peuvent avoir l'un pour l'autre l'hydrogène et le métal semble jouer un rôle prépondérant. On peut, sans invraisemblance, supposer que l'hydrogène se dissout dans les métaux divisés en pénétrant plus ou moins profondément dans la partie périphérique de chaque particule. Par certaines de ses propriétés physiques, notamment par sa conductibilité électrique et calorifique, l'hydrogène se rapproche des métaux ; il ne paraît pas extraordinaire qu'il puisse former avec eux des solutions solides. Comme sa solubilité n'est pas la même dans tous les métaux, on se rend facilement compte des raisons pour lesquelles l'occlusion est une propriété élective.

Si les propriétés catalytiques des métaux divisés vis-à-vis,

de l'hydrogène, sont dues à la faculté qu'ils ont d'absorber ce gaz, les meilleurs catalyseurs doivent être ceux dont les propriétés absorbantes sont les plus grandes. La lecture du tableau ci-dessus est à ce sujet assez troublante ; on y voit le nickel, qui est en fait le catalyseur le plus puissant, occuper l'avant dernier rang. SABATIER a cherché à expliquer cette anomalie. Voici ce qu'il a dit à ce sujet [54] :

« Le palladium, quoiqu'il se charge de beaucoup plus d'hydrogène, est, comme catalyseur, généralement inférieur au platine, sans doute parce que l'hydrogène ne s'en dégage pas assez vite pour se porter sur les molécules hydrogénables.

« Le cuivre, le fer, le cobalt et surtout le nickel réduits sont bien plus avantageux quoique, vis-à-vis de l'hydrogène seul, ils ne puissent en retenir que des doses bien moindres, parce que, probablement, la formation et le dédoublement du composé d'occlusion sont bien plus rapides. »

Dans tous les raisonnements qui précèdent, on s'efforce de mettre en lumière l'action du catalyseur sur l'hydrogène, sans faire intervenir celle qu'il peut avoir sur le composé à hydrogéner. C'est là un facteur essentiellement variable dont la portée générale est impossible à déterminer : on sait cependant que son influence peut être considérable ; c'est l'action qu'exerce le nickel réduit sur l'acétylène et l'éthylène qui a conduit SABATIER et SENDERENS à la découverte des propriétés catalytiques de ce métal.

Les discussions qu'a soulevée la théorie très simple de la formation d'un hydrure intermédiaire, dans les réactions d'hydrogénation par catalyse, montrent combien le mécanisme des réactions chimiques est obscur ; l'étude de la chimie est encore limitée à celle de l'état initial et de l'état final des systèmes qui réagissent.

IPATIEW considère les catalyseurs comme des transformateurs d'énergie ; le nickel réduit recevrait de l'énergie calorifique et la transformerait en énergie chimique. Cette explication ne pourrait être valable que pour les réactions endothermiques, c'est-à-dire pour celles par lesquelles l'énergie chimique d'un système est accrue : or, les réactions d'hydrogénation sont à peu près toutes exothermiques.

D'autre part, il est des cas où le catalyseur ne reçoit aucune énergie extérieure (Méthode de PAAL-SKITA et de FOKIN-WILLSTØETER); dire alors qu'il transforme l'énergie chimique en énergie calorifique est une tautologie, c'est dire, sous une autre forme, qu'il provoque les réactions : qu'il est un catalyseur.

Pour OSTWALD enfin, toutes les théories que l'on peut imaginer sur la catalyse sont à rejeter parce qu'elles ne reposent pas sur une connaissance suffisamment précise des réactions ; elles sont sans valeur, dit-il, en l'absence de mesures précises.

C'est le propre de toutes les théories de faire naître la discussion ; il est vain d'ailleurs de prétendre mesurer la part de vérité absolue qu'elles contiennent. L'idée de la formation de combinaisons intermédiaires instables dans les réactions par catalyse a guidé SABATIER et ses collaborateurs dans leurs recherches ; elle les a conduits à donner une très grande extension à la nouvelle méthode en l'appliquant à la déshydratation et à la déshydrogénation des composés organiques.

On peut donc conclure, avec SABATIER, que « malgré ses imperfections et ses lacunes, cette théorie est bonne parce qu'elle est féconde et qu'elle permet de prévoir utilement les réactions ».

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE DE LA TROISIÈME PARTIE.

- (1) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, I, p. 110 (1845). — (2) LIBAVIUS, *Alchemia*, Lib. II, t. I, chap. XXXIX et XL, Francfort (1611). — (3) OSTWALD, *Revue scientifique*, 1902, t. I, p. 640. — (4) SABATIER, *La catalyse en chimie organique*, p. 4. Béranger, éd., Paris, 1913. — (5) DEBUS, *Journ. of the Chem. Soc.*, XVI, p. 249 (1893). — (6) DE WILDE, *Berichte d.d. ch. Gesell.*, VII, p. 352 (1874). — (7) BÆTTGER, *J. f. prakt. chem.*, CVII, p. 41 (1869). — (8) MOISSAN et MOUREU, *C. R. Ac. des Sc.*, CXXII, p. 1241 (1896). — (9) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des Sc.*, CXXIV, p. 1359 (1897). — (10) H. LEROUX, *Thèse Dr ès-sciences*, Paris (1910). — (11) BRUNEL, *Thèse Dr ès sciences*, Paris (1905). — (12) SABATIER et SENDERENS, *C. R. Ac. des Sc.*, CXXXII, p. 1257 (1901). — (13) H. LEROUX, *C. R. de l'Ac. des Sc.*, CXLI, p. 953 (1905). — (14) GODCHOT, *Ann. ch. et phys.* [8], XII, p. 468 (1907). — (15) DARZENS, *C. R. Ac. des Sc.*, CXXXVII, p. 869 (1904). — (16) SABATIER et MAILHE, *C. R. des Sc.*, CXXXVIII, p. 245 (1904). — (17) P. SABATIER, *Brevet français*, n° 355-900 (1905). — (18) L. VIGNON, *Bull. Soc. chim.* [4], IX, 8, 420 ; 1090 (1911), XIII, 889 (1913). — (19) SABATIER, *Brevet français*, n° 400.141 (1909). — (20) SABATIER et SENDERENS, *C. R. de l'Ac. des Sc.*, CXXXIII, p. 321 (1901). — (21) MIGNONAC, *Bull. Soc. chim.* [4] VII, p. 154 ; 270 ; 504 (1910). — (22) SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, CXXX, p. 1559 (1900). — (23) SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, CXXXV, p. 87 (1902). — (24) BRETEAU, *Thèse Dr ès-sciences*, Paris, 1911. — (25) PAAL, *Berichte d.d. ch. Gesell.*, XXXV, 2, 195 (1902). — (26) WILLSTETER, *Berichte d.d. ch. Gesell.*, XLI, p. 1475 (1908). — (27) FOKIN, *J. Soc. phys. et chim. russe*, XXXIV, p. 607 (1907). — (28) BEDFORD et ERDMANN, *J. f. prakt. chem.*, LXXXVII, p. 425 (1913). — (29) A. BROCHET, *Bull. Soc. chim.* [4], XIII, p. 197 (1913). — (30) BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.* [4], III, p. 50 ;

119 (1908), — (32) IPATIEW, *Berichte d. d. chem. Gesell.*, XL, p. 1270 (1907). — (33) SARATIER, *La catalyse en chimie organique*, p. 115. Bérenger, éd., Paris (1913). — (34) IPATIEW, JACOVLEW et RAKITIN, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XLI, p. 996 (1908). — (35) PADOA et FABRIS, *Gazz. chem. ital.*, XXXIX, p. 333 (1909). — (36) SKITA et MEYER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XLV, p. 3579 (1912). — (37) LESPIEAU et VAVON, *C. R. de l'Ac. des Sc.*, CXLVII, p. 1331 (1909). — (38) VAVON, *C. R. de l'Ac. des Sc.*, CXLIX, p. 197 (1909); CLII, p. 1675 (1911) et *Thèse Dr ès-sciences*, Paris (1913). — (39) LÆW, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XXIII, p. 289 (1890). — (40) WILLSTÆTER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XLVI, p. 2955 (1913). — (41) WILLSTÆTER et MEYER, *Berichte d. d. ch. Gesell.*, XLI, p. 1475 (1908); WILLSTÆTER, *ibid.*, XLV, p. 1471 (1912). — (42) LESPIEAU, *C. R. de l'Ac. des Sc.*, CL, p. 1761. — (43) G. DUPONT, *Thèse Dr ès-sciences*, Paris (1912). — (44) FOURNIER, *Bull. Soc. chim.* [4], VII, p. 23 (1910). — (45) LEPRINCE et SIVEKE, *Brevet allemand*, n° 141.029 (1902). — (46) CARLETON-ELLIS, *Journ. of the Soc. of chem. industry*, XXXI, p. 1555 (1902). — (47) BRÆMER, *Zeitschr. f. unters. d. Nahrungsmittel*, XXIV, p. 104 (1912). — (48) KREIS et ROTH, *ibid.*, XXV, p. 81 (1913). — (49) TROOST et HAUTE-FEUILLE, *C. R. de l'Ac. des Sc.*, LXXVIII, p. 686; 969 (1874). — (50) DEWAR, *Chem. News*, LXXVI, p. 274 (1897). — (51) BAKHUIS ROOZEBOOM et C. HOITSEMA, *Arch. néerland. sc. nat.* [1], XXX, p. 44 (1897). — (52) FAVRE, *Ann. ch. et phys.* [3], XXXVII, p. 471 (1853); [5], I, 209 (1874). — (53) MOISSAN, *Traité de chimie minérale*, I, p. 51, Paris (1904). — (54) SABATIER, *La catalyse en chimie organique*, p. 251, Paris (1913).

CONCLUSION.

Hydrogène naissant, hydrogène électrolytique, hydrogène catalysé.

Nous ne croyons pas inutile, à la fin de ce Mémoire, de comparer entre eux les divers groupes de méthodes d'hydrogénation. Cette comparaison nous permettra de faire un certain nombre de rapprochements intéressants.

Une conclusion nous a paru s'imposer à la suite de l'étude des méthodes d'hydrogénation par l'hydrogène naissant : c'est qu'il existe très probablement une forme particulière de l'hydrogène qu'il a été jusqu'ici impossible de saisir, mais dont l'existence nous est révélée par son activité chimique.

Lorsqu'à la suite d'une réaction, l'hydrogène est libéré d'une de ses combinaisons, il passe d'abord par cet état instable et chimiquement actif avant de prendre la forme peu active et stable que nous lui connaissons.

La théorie thermochimique par laquelle on a voulu expliquer l'activité de l'hydrogène naissant en dehors de l'existence d'un état particulier, ne suffit pas à expliquer tous les faits.

Les méthodes électrolytiques, elles aussi, mettent en œuvre l'hydrogène sous la forme active qu'il possède au moment où il est libéré d'une de ses combinaisons. L'étude de l'électrolyse de l'eau nous fournit des renseignements précieux sur le passage de la forme dite naissante à la forme gazeuse ordinaire.

Nous avons vu (page 74) combien la nature et l'état de division des métaux, qui constituent les pôles d'entrée et de sortie du courant, ont d'influence sur l'apparition des dégagements gazeux d'hydrogène et d'oxygène. Il est des métaux, le plomb en particulier, qui semblent faire obstacle au passage de la forme naissante active à la forme inactive ordinaire ; nous savons que l'hydrogène électrolytique possède, à leur contact, une activité chimique plus grande.

On explique cette intéressante particularité en supposant que le passage d'une forme à l'autre s'opère, pour ainsi dire, par filtration à travers le métal de la cathode ; les ions se déchargent à son contact et l'hydrogène atomique résultant se dissout dans la zone superficielle. Lorsque la solution solide ainsi formée atteint une concentration suffisante, l'hydrogène se dégage sous la forme moléculaire gazeuse. Si la solubilité de l'hydrogène actif (atomique ?) dans le métal de la cathode est faible, la concentration nécessaire pour obtenir le dégagement gazeux est difficile à atteindre ; il faut, pour ainsi dire, obliger l'hydrogène à se dissoudre en employant une force électromotrice plus grande (surtension ou survoltage).

Mais il y a plus ; l'étude de l'électrolyse permet de montrer que *la transformation de l'hydrogène actif en hydrogène moléculaire est un phénomène réversible*.

Il est une expérience classique, décrite dans presque tous les traités de physique, qui sert à mettre en évidence le principe sur lequel repose le fonctionnement des accumulateurs ; c'est celle de la pile à gaz.

Deux éprouvettes, contenant l'une un volume d'oxygène, l'autre deux volumes d'hydrogène, sont disposées sur une cuve contenant une solution faible de potasse. Dans chacune d'elles, on place une longue lame de platine platiné qui pénètre jusqu'à leur sommet et plonge partiellement dans le liquide conducteur. Chacune de ces deux lames est reliée à un fil de même métal ; si l'on met les deux fils en contact, les deux gaz sont lentement absorbés, ils se combinent, et leur combinaison lente produit un courant électrique allant du pôle qui plonge dans l'hydrogène à celui qui plonge dans l'oxygène.

Pour ce qui concerne l'hydrogène, cette expérience montre

qu'il peut parcourir en sens inverse le cycle des transformations qui le font passer, pendant l'électrolyse de l'eau, de l'état combiné à l'état d'ion, de l'état d'ion à l'état d'hydrogène actif dissous dans le métal de la cathode, et de l'état d'hydrogène actif à l'état d'hydrogène moléculaire inactif.

Comparons à cette expérience une opération d'hydrogénation par catalyse, d'après la méthode de FOKIN-WILLSTÆTER, par exemple ; nous voyons l'hydrogène gazeux mis en contact avec du platine divisé, se combiner lentement et progressivement avec un composé organique susceptible d'être réduit ou hydrogène. Le processus d'une semblable réaction nous paraît être tout à fait comparable à celui de la combinaison électrosynthétique de l'oxygène et de l'hydrogène dans la pile à gaz. Le noir de platine joue le rôle de l'électrode en platine ; l'hydrogène gazeux filtre à travers le métal passe par sa forme active et se combine avec le composé à hydrogéner.

Ce qui est vrai pour le platine, doit l'être également pour les autres métaux, palladium, nickel, cuivre, etc. On peut considérer qu'ils se comportent comme des filtres que traverse l'hydrogène. Dans les expériences de catalyse, ce corps simple entre sous sa forme moléculaire inactive, il ressort sous sa forme active (atomique ?) ; dans les expériences d'électrolyse la filtration se fait en sens inverse, l'hydrogène pénètre dans le métal sous sa forme active et en ressort à l'état moléculaire.

Les divers métaux ne sont pas également perméables à l'hydrogène ; nous avons vu, en exposant les phénomènes de surtension, que la nature et l'état physique du métal, qui constitue la cathode, possède une très grande influence sur l'apparition des bulles d'hydrogène gazeux (page 17). Pour favoriser l'électrolyse, il faut un métal très perméable à l'hydrogène et qui présente une surface filtrante très grande (platine platiné). La perméabilité d'un métal doit être la même, quel que soit le sens dans lequel la filtration s'opère. Les métaux qui favorisent le dégagement de l'hydrogène gazeux dans l'électrolyse de l'eau doivent être de bons catalyseurs.

Il suffit, pour vérifier cette hypothèse, de mettre en regard la liste des métaux classés d'après la valeur de la tension de décharge des ions H à leur contact, et la liste des métaux clas-

sés d'après leur puissance d'absorption vis-à-vis de l'hydrogène gazeux.

Métaux classés d'après la valeur de la tension de décharge des ions H à leur contact (Filtration dans le sens H actif → H gazeux inactif)	Métaux classés d'après leur puissance d'absorption vis-à-vis de l'hydrogène (Filtration dans le sens H gazeux inactif → H actif)
Palladium	Palladium (mousse)
Platine platiné	Platine (mousse)
Or	Or divisé
Platine poli	»
Argent	»
»	Fer réduit
Nickel	Nickel réduit
Cuivre	Cuivre réduit
Cadmium	»
Etain	»
Plomb	»
Mercure	»

Le plomb et le mercure, qui sont de mauvais filtres à hydrogène, favorisent les réactions d'hydrogénation électrolytique, car ils mettent obstacle au passage de la forme active à la forme inactive ; ces deux métaux doivent être de très mauvais catalyseurs ; l'expérience vérifiera très probablement cette déduction.

La transformation de l'hydrogène inactif en hydrogène actif reconnaît-elle pour cause la formation d'une combinaison instable ou celle d'une solution solide ? Comme il est impossible d'établir une limite précise entre les deux catégories de phénomènes, chacun peut admettre l'explication qui lui paraîtra la meilleure.

Pour conclure, nous croyons pouvoir exprimer les propositions suivantes :

1° A côté de sa forme ordinaire chimiquement peu active, l'hydrogène possède une forme particulière très instable et chimi-

quement active, qu'il traverse en passant de l'état combiné à l'état libre (1).

2° L'étude de l'électrolyse de l'eau permet d'établir que le passage d'un état à l'autre est un phénomène réversible.

3° Les réactions d'hydrogénation par catalyse paraissent être une application de la réversibilité de ce phénomène.

(1) La question de l'existence réelle de diverses formes allotropiques de l'hydrogène a déjà fait l'objet de nombreuses recherches; elle vient de prendre un regain d'actualité à la suite de remarquables travaux du physicien anglais J.-J. THOMSON. Ce savant a institué une nouvelle méthode d'analyse, la méthode des rayons positifs, qui dépasse en précision et sensibilité toutes celles qui étaient connues auparavant, y compris la méthode spectroscopique; elle permet de reconnaître si un élément existe dans un tube à vide et d'indiquer en même temps sous quelle forme il y est présent : forme atomique, forme moléculaire, ou agrégats complexes. Les résultats obtenus par l'emploi de sa méthode, ont permis à J.-J. THOMSON d'affirmer qu'il existe une variété allotropique de l'hydrogène qui correspond à la condensation H^3 (Voir *Revue scientifique*, 1911, II, p. 577; 1913, II, p. 550).

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
Introduction.....	1
PREMIÈRE PARTIE.	
Méthodes d'hydrogénation par l'hydrogène naissant.	
CHAPITRE PREMIER. — Hydrogène naissant. Réactions chimiques productrices d'hydrogène ; leur classification au point de vue des applications à la chimie organique.....	5
CHAPITRE II. — Hydrogénations par l'hydrogène naissant. Premier groupe. — Hydrogène naissant obtenu par décomposition chimique de l'eau. — Décomposition de l'eau en milieu acide. — Emploi des métaux usuels : fer, zinc, étain. — Emploi de l'amalgame de sodium en milieu acide. — Emploi des acides minéraux réducteurs et de leurs sels.....	9
CHAPITRE III. — Hydrogénations par l'hydrogène naissant (suite). Hydrogène naissant obtenu par décomposition chimique de l'eau en milieu alcalin. — Emploi du sodium et de l'amalgame de sodium. — Emploi des métaux usuels : zinc, fer, étain, ou de leurs oxydes..	24
CHAPITRE IV. — Hydrogénations par l'hydrogène naissant (suite). Hydrogène naissant obtenu par décomposition chimique de l'eau en milieu neutre. — Emploi de l'amalgame d'aluminium. — Emploi du couple zinc-cuivre.....	30

CHAPITRE V. — Hydrogénations par l'hydrogène naissant (suite). Deuxième groupe. — Hydrogène naissant produit par décomposition chimique d'un composé autre que l'eau. — Emploi de l'acide iodhydrique. — Méthode universelle de BERTHELOT. — Méthodes diverses utilisant l'acide iodhydrique.....	38
CHAPITRE VI. — Hydrogénations par l'hydrogène naissant (suite). — Emploi de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins.....	47
CHAPITRE VII. — Hydrogénations par l'hydrogène naissant (suite). — Emploi de l'alcool éthylique et du sodium. — Emploi de l'alcool amylique et du sodium.....	50
CHAPITRE VIII. — Méthodes d'hydrogénation de CANNIZARO et de PIRIA.....	58
CHAPITRE IX. — Hydrogène naissant et thermochimie...	61
Index bibliographique de la Première Partie.....	66

DEUXIÈME PARTIE.

Méthode d'hydrogénation par électrolyse (Électroréduction).

CHAPITRE I. — Généralités. — Décomposition directe de l'eau par électrolyse. — Phénomènes de surtension..	70
CHAPITRE II. — Pratique des électroréductions. — Appareils. — Mode opératoire.....	78
CHAPITRE III. — Applications principales de la méthode d'hydrogénation par électrolyse.....	87
CHAPITRE IV. — Aperçu général sur la méthode d'hydrogénation par électrolyse	100
Index bibliographique de la 2 ^e Partie.....	102

TROISIÈME PARTIE.

Hydrogénations par catalyse.

CHAPITRE I. — Définition de la catalyse. — Application aux réactions d'hydrogénation. — Méthodes diverses. — Historique et classification.....	103
CHAPITRE II. — Hydrogénations catalytiques en système gazeux. — Méthode de SABATIER et SENDERENS. — Appareils, réactifs, mode opératoire.....	108
CHAPITRE III. — Méthode de SABATIER et SENDERENS (suite). Applications.....	118
CHAPITRE IV. — Hydrogénations catalytiques en système gazeux (suite). — Hydrogénations sur le platine et le palladium divisés.....	123
CHAPITRE V. — Hydrogénation directe des liquides par catalyse. Méthode d'IPATIEW.....	124
CHAPITRE VI. — Hydrogénation directe des liquides par catalyse (suite). Méthode de PAAL-SKITA.....	130
CHAPITRE VII. — Hydrogénation directe des liquides par catalyse (suite). Méthode de FOKIN-WILLSTÆTER....	138
CHAPITRE VIII. — Hydrogénation directe des liquides par catalyse (suite). — Emploi des métaux communs. — Aperçu général sur les méthodes d'hydrogénation par catalyse.....	144
CHAPITRE IX. — Mécanisme des réactions d'hydrogénation par catalyse.....	148
Index bibliographique de la 3 ^e Partie.....	155
CONCLUSION. — Hydrogène naissant. — Hydrogène électrolytique. — Hydrogène catalysé.....	157

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME, LONS-LE-SAUNIER.
